Zur Frage der Oxydationsstufe des Titans in den Silikaten

Von

Emil Dittler

(Mit 2 Textfiguren und 3 Tafeln)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die Frage nach der Oxydationsstufe des Titans in den Silikaten war in den letzten Jahren vielfach Gegenstand der Erörterung. Es sei erinnert an die Arbeiten von W. Manchot,[1] G. Lunde,[2] C. W. Carstens,[3] V. M. Goldschmidt[4] und insbesondere von W Kunitz.[5]

In zahlreichen natürlichen Silikaten ist eine geringe Menge der Kieselsäure offenbar isomorph durch Titansäure ersetzt wie in den Titanaugiten und Hornblenden[6] (bis 8% TiO_2); in den sogenannten Titanolivinen (bis zirka 6%); in den Melaniten (bis rund 23%); in den Biotiten — sogenannte Wodanite — [bis über 13% (?) TiO_2] und den Turmalinen (bis gegen 4% TiO_2).

Auf die Zunahme der Lichtbrechung mit dem Titangehalt hat zuerst H. Michel[7] aufmerksam gemacht. W. Kunitz hat zahlenmäßige Messungen durchgeführt. Aus den noch nicht veröffentlichten Tabellen, welche Herr W. Kunitz mir freundlichst zur Einsichtnahme übersandte, geht hervor, daß in Augiten bei annähernd konstantem Eisengehalt von 9 bis 10% diese Zunahme für n_α etwa 1·690 bis 1·725, für n_γ 1·715 bis nahe 1·750 bei steigendem Titangehalt von 1 bis 4% TiO_2 beträgt. Durch Extrapolation findet man für einen Pyroxen mit 5% TiO_2 n_γ zu etwa 1·755. Für

---

1 W. Manchot, Zeitschr. f. anorg. Chem., *74*, 79, 1912.

2 G. Lunde, Zeitschr. f. anorg. Chem., *164*, 341, 1927.

3 C. W. Carstens, Zeitschr. f. Kryst., *67*, 260, 1928.

4 V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Oslo, 1923.

5 W. Kunitz, Centralbl. f. Min., Geol. u. Pal., A. 400, 1928, und Fortschr. Min., Kryst. u. Petr., XIII, 52, 1929. Herr W. Kunitz hat in einer allerdings nur vorläufigen Notiz auf die Rolle des Titans in den Silikaten hingewiesen und die Lichtbrechungsverhältnisse in Ti-führenden Hornblenden, Turmalinen, Augiten usw. erörtert. Das Resultat dieser Untersuchung steht noch aus. Zurzeit der W. Kunitzschen Notiz waren die Versuche zu der vorliegenden Arbeit zum großen Teile abgeschlossen; da es sich in dieser Arbeit ausschließlich um synthetisch hergestellte Silikate handelt, werden die W. Kunitz'schen Studien in keiner Weise hievon berührt, sondern ergänzen vermutlich die hier gemachten Mitteilungen.

6 Im Hastingsit, einer Alkalihornblende, beträgt der TiO_2-Gehalt nach W. H. Herdsman (The Amer. Miner., *13*, 287, 1928) bis 7·99%.

7 H. Michel, Tscherm. Min.-petr. Mitt., XXXII, 341—355, 1914.

Glimmer und Hornblenden wurden ähnlich ansteigende Werte festgestellt.

Im periodischen System zu den typisch vierwertigen Elementen gehörig, tritt das Titan auch zwei- und dreiwertig auf. Das zwei- und dreiwertige Titan ist aber höchst unbeständig und beide oxydieren sich leicht zu TiO_2. Das zweiwertige Titan hat basischen Charakter, das dreiwertige Titan besitzt große Ähnlichkeit mit dem dreiwertigen Eisen, was sich insbesondere in der Isomorphie der wasserfreien Oxyde Ti_2O_3—Fe_2O_3—Al_2O_3 zeigt. Durch Aufnahme der vierten Ladung wird der basische Charakter des Titans soweit abgeschwächt, daß es ähnlich wie das Aluminium amphotere Eigenschaften annimmt; aus diesem Grunde kann die Titansäure in den Silikaten sowohl die Kieselsäure als auch die Tonerde ersetzen. In der Gesteinsanalyse wurde die Titansäure bisher als stets nur die Kieselsäure vertretend angenommen, wobei gewöhnlich übersehen wird, daß der basische Charakter gegenüber der Kieselsäure in der Löslichkeit des Hydroxyds in vielen anorganischen Säuren doch immerhin deutlich zum Ausdrucke kommt.[1]

Als Säure verhält sich die Titansäure zwar schwächer als die Kieselsäure, im übrigen entspricht das Titan jedoch in seiner Elektroaffinität ungefähr dem Aluminium.

Ebenso wie das Scandium und Vanadin kann das Titan ferner in dreiwertiger Form, als Sesquioxyd, auch das Eisenoxyd vertreten. Für den Ilmenit ist diese Anschauung zwar wieder aufgegeben worden, seitdem es W. Manchot[2] gelungen ist, für dieses Mineral die Konstitution $RO.TiO_2$ zu erweisen; und auch in künstlichen Pyroxenen entsprechen nach den Untersuchungen von S. Smolensky[3] die einfachen, metakieselsauren Komponenten wahrscheinlich denen der Metatitansäure. Man könnte z. B. mit Ch. H. Warren[4] annehmen, daß in jenen Titanaugiten, beziehungsweise Hornblenden, welche Ilmenit als Einschluß führen, $R^{II}TiO_3$ und $R^{II}SiO_3$ ursprünglich isomorph gemischt waren und bei der Abkühlung Entmischung erfahren haben.

Für manche sesquioxydhaltigen Glieder wäre hingegen ein Ersatz von Fe_2O_3 durch Ti_2O_3 durchaus nicht ausgeschlossen. Dreiwertiges Titan scheint nach W. Kunitz in geringer Menge stets in den violett gefärbten Titanaugiten vorzuliegen, die beim Erhitzen an der Luft ein braungrünes Glas liefern.

M. Piners[5] und später J. Uhlig[6] konnten den Nachweis erbringen, daß in den Melaniten neben dem vierwertigen Titanoxyd auch das dreiwertige in beträchtlicher Menge, bis über 3% Ti_2O_3,

---

[1] Siehe hiezu den betreffenden Abschnitt in R. Abegg, Hdbch. d. anorg. Chem., *3*, 2, 395, (1905).

[2] W. Manchot, loc. cit., p. 372.

[3] S. Smolensky, Zeitschr. f. anorg. Chem., *73*, 1912.

[4] Ch. H. Warren, Amer. Journ. of Sc. (4), 43, 1917.

[5] M. Piners, Zeitschr. f. Kryst., *22*, 492, 1894.

[6] J. Uhlig, Verh. Naturh. Ver. Rheinlande u. Westf., *67*, 335, 1910.

enthalten ist; und E. A. Wülfing[1] und K. Becht[1] sowie M. Dittrich[1] konnten für gewisse Turmaline dieselbe Beobachtung machen. W. Freudenberg[2] hat für die sogenannten Wodanite eine auffallende Äquivalenz zwischen dem durch die Analyse ermittelten Titansäuregehalt und dem gefundenen Eisenoxydul gefunden, was ebenfalls zugunsten der Annahme eines Titansesquioxyds in diesem Mineral schließen läßt.

Auch A. Johnsen[3] hat in einer Arbeit über Titanit die Existenz niedriger Titanoxyde in einer Reihe von Mineralien vermutet.

Besonders bemerkenswert in dieser Hinsicht sind die interessanten Überlegungen V. M. Goldschmidts, welcher röntgenographisch die Struktur der verschiedenen Titanoxyde (TiO, Ti_2O_3, TiO_2) untersucht und ihre Isomorphiebeziehungen zu den übrigen gesteinsbildenden Oxyden, insbesondere zu Al_2O_3 und Fe_2O_3, eingehend diskutiert hat.[4] Die Strukturdimensionen nach W. Zachariasen sind:

Korundtypus, Elementarrhomboeder mit 2 Molekülen R_2O_3:

Al_2O_3, *a*	5·154 Å
Ti_2O_3, *a*	5·370 Å
Fe_2O_3, *a*	5·455 Å

Nach V. M. Goldschmidt kann das Titan in dreiwertiger Form sowohl in die Früh- als in die Hauptkrystallisation des Magmas eintreten, während man dies bisher nur für das vierwertige Titan gelten lassen wollte.

V. M. Goldschmidt meint sogar, daß das Titan in den Pyroxenen, Amphibolen und Glimmern usw. in den meisten Fällen als dreiwertiges Oxyd, gewissermaßen »camoufliert«, vorhanden sei, vierwertig wäre es nur in den Titanmineralien der Restkrystallisationen und im Titanit. Die Frage ist nicht leicht zu entscheiden, da nach V. M. Goldschmidt[5] Al_2O_3 und Fe_2O_3 isomorph auch durch das amphotere TiO_2 ($MgAl_2O_4$—Mg_2TiO_4—$FeFe_2O_4$) vertreten werden können.

J. H. L. Vogt[6] und neuerdings C. W. Carstens[7] gehen noch weiter und beide nehmen an, daß im Titanolivin, beziehungsweise gewissen Schlackenmineralen, das Titan nicht als TiO_2

---

[1] E. A. Wülfing, M. Dittrich und K. Becht, Abhdl. d. Heidelberger Akad. Nr. 2, 1913.

[2] W. Freudenberg, Mitt. d. Bad. Geol. Landesanstalt, VIII, 2, 1919.

[3] A. Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw., B. B. *48*, 143, 1923.

[4] V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, V, Oslo, 1925 und W. H. Zachariasen, Norske Vidensk. Ak. Skr. I, Math.-nat. Kl., Oslo, 1928.

[5] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII, 82, 1926.

[6] J. H. L. Vogt, Studier ovn Slagger I. Bihang till K. sv. Vst. Akad. Hondl. *9*, Nr. 1, 55—57, Stockholm, 1884.

[7] C. W. Carstens, Zeitschr. f. Kryst., *67*, 260, 1928.

Glimmer und Hornblenden wurden ähnlich ansteigende Werte festgestellt.

Im periodischen System zu den typisch vierwertigen Elementen gehörig, tritt das Titan auch zwei- und dreiwertig auf. Das zwei- und dreiwertige Titan ist aber höchst unbeständig und beide oxydieren sich leicht zu TiO_2. Das zweiwertige Titan hat basischen Charakter, das dreiwertige Titan besitzt große Ähnlichkeit mit dem dreiwertigen Eisen, was sich insbesondere in der Isomorphie der wasserfreien Oxyde Ti_2O_3—Fe_2O_3—Al_2O_3 zeigt. Durch Aufnahme der vierten Ladung wird der basische Charakter des Titans soweit abgeschwächt, daß es ähnlich wie das Aluminium amphotere Eigenschaften annimmt; aus diesem Grunde kann die Titansäure in den Silikaten sowohl die Kieselsäure als auch die Tonerde ersetzen. In der Gesteinsanalyse wurde die Titansäure bisher als stets nur die Kieselsäure vertretend angenommen, wobei gewöhnlich übersehen wird, daß der basische Charakter gegenüber der Kieselsäure in der Löslichkeit des Hydroxyds in vielen anorganischen Säuren doch immerhin deutlich zum Ausdrucke kommt.[1]

Als Säure verhält sich die Titansäure zwar schwächer als die Kieselsäure, im übrigen entspricht das Titan jedoch in seiner Elektroaffinität ungefähr dem Aluminium.

Ebenso wie das Scandium und Vanadin kann das Titan ferner in dreiwertiger Form, als Sesquioxyd, auch das Eisenoxyd vertreten. Für den Ilmenit ist diese Anschauung zwar wieder aufgegeben worden, seitdem es W. Manchot[2] gelungen ist, für dieses Mineral die Konstitution $RO.TiO_2$ zu erweisen; und auch in künstlichen Pyroxenen entsprechen nach den Untersuchungen von S. Smolensky[3] die einfachen, metakieselsauren Komponenten wahrscheinlich denen der Metatitansäure. Man könnte z. B. mit Ch. H. Warren[4] annehmen, daß in jenen Titanaugiten, beziehungsweise Hornblenden, welche Ilmenit als Einschluß führen, $R^{II}TiO_3$ und $R^{II}SiO_3$ ursprünglich isomorph gemischt waren und bei der Abkühlung Entmischung erfahren haben.

Für manche sesquioxydhaltigen Glieder wäre hingegen ein Ersatz von Fe_2O_3 durch Ti_2O_3 durchaus nicht ausgeschlossen. Dreiwertiges Titan scheint nach W. Kunitz in geringer Menge stets in den violett gefärbten Titanaugiten vorzuliegen, die beim Erhitzen an der Luft ein braungrünes Glas liefern.

M. Piners[5] und später J. Uhlig[6] konnten den Nachweis erbringen, daß in den Melaniten neben dem vierwertigen Titanoxyd auch das dreiwertige in beträchtlicher Menge, bis über 3% Ti_2O_3,

[1] Siehe hiezu den betreffenden Abschnitt in R. Abegg, Hdbch. d. anorg. Chem., *3*, 2, 395, (1905).
[2] W. Manchot, loc. cit., p. 372.
[3] S. Smolensky, Zeitschr. f. anorg. Chem., *73*, 1912.
[4] Ch. H. Warren, Amer. Journ. of Sc. (4), 43, 1917.
[5] M. Piners, Zeitschr. f. Kryst., *22*, 492, 1894.
[6] J. Uhlig, Verh. Naturh. Ver. Rheinlande u. Westf., *67*, 335, 1910.

enthalten ist; und E. A. Wülfing[1] und K. Becht[1] sowie M. Dittrich[1] konnten für gewisse Turmaline dieselbe Beobachtung machen. W. Freudenberg[2] hat für die sogenannten Wodanite eine auffallende Äquivalenz zwischen dem durch die Analyse ermittelten Titansäuregehalt und dem gefundenen Eisenoxydul gefunden, was ebenfalls zugunsten der Annahme eines Titansesquioxyds in diesem Mineral schließen läßt.

Auch A. Johnsen[3] hat in einer Arbeit über Titanit die Existenz niedriger Titanoxyde in einer Reihe von Mineralien vermutet.

Besonders bemerkenswert in dieser Hinsicht sind die interessanten Überlegungen V. M. Goldschmidts, welcher röntgenographisch die Struktur der verschiedenen Titanoxyde (TiO, Ti_2O_3, TiO_2) untersucht und ihre Isomorphiebeziehungen zu den übrigen gesteinsbildenden Oxyden, insbesondere zu Al_2O_3 und Fe_2O_3, eingehend diskutiert hat.[4] Die Strukturdimensionen nach W. Zachariasen sind:

Korundtypus, Elementarrhomboeder mit 2 Molekülen R_2O_3:

Al_2O_3, *a*	5·154 Å
Ti_2O_3, *a*	5·370 Å
Fe_2O_3, *a*	5·455 Å

Nach V. M. Goldschmidt kann das Titan in dreiwertiger Form sowohl in die Früh- als in die Hauptkrystallisation des Magmas eintreten, während man dies bisher nur für das vierwertige Titan gelten lassen wollte.

V. M. Goldschmidt meint sogar, daß das Titan in den Pyroxenen, Amphibolen und Glimmern usw. in den meisten Fällen als dreiwertiges Oxyd, gewissermaßen »camoufliert«, vorhanden sei, vierwertig wäre es nur in den Titanmineralien der Restkrystallisationen und im Titanit. Die Frage ist nicht leicht zu entscheiden, da nach V. M. Goldschmidt[5] Al_2O_3 und Fe_2O_3 isomorph auch durch das amphotere TiO_2 ($MgAl_2O_4$—Mg_2TiO_4—$FeFe_2O_4$) vertreten werden können.

J. H. L. Vogt[6] und neuerdings C. W. Carstens[7] gehen noch weiter und beide nehmen an, daß im Titanolivin, beziehungsweise gewissen Schlackenmineralen, das Titan nicht als TiO_2

[1] E. A. Wülfing, M. Dittrich und K. Becht, Abhdl. d. Heidelberger Akad. Nr. 2, 1913.

[2] W. Freudenberg, Mitt. d. Bad. Geol. Landesanstalt, VIII, 2, 1919.

[3] A. Johnsen, N. Jahrb. f. Min. usw., B. B. *48*, 143, 1923.

[4] V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, V, Oslo, 1925 und W. H. Zachariasen, Norske Vidensk. Ak. Skr. I, Math.-nat. Kl., Oslo, 1928.

[5] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII, 82, 1926.

[6] J. H. L. Vogt, Studier ovn Slagger I. Bihang till K. sv. Vst. Akad. Hondl. *9*, Nr. 1, 55—57, Stockholm, 1884.

[7] C. W. Carstens, Zeitschr. f. Kryst., *67*, 260, 1928.

oder Ti_2O_3, sondern in der niedersten Oxydationsstufe, als Titanmonoxyd TiO vorhanden sei.

Auch W. Freudenberg hat die Titanylgruppe zur Klärung der Konstitution gewisser Titanbiotite herangezogen, indem er TiO mit Kieselsäure zu einer komplexen Titankieselsäure zu verbinden suchte.

Im folgenden wurde an der Hand experimenteller Studien die Frage nach der Oxydationsstufe des Titans in den Silikaten einer neuerlichen Prüfung unterzogen; als hauptsächlichster Zweck der Arbeit schwebte dem Verfasser vor, auf induktiv synthetischem Wege Material zu sammeln, welches eine weitere Diskussion der hier angeschnittenen Frage ermöglicht.

Das Experiment betraf die Synthese titanführender Pyroxene, -Olivine und -Granaten (Schorlomite, Jiwaarite) mit einem Titanoxydgehalt (TiO_2, Ti_2O_3) bis zu maximal zirka 10% in den ersteren und fast 20% in den letzteren; in den Olivinen wurde das Titandioxyd bis zu 10%, das Titanmonoxyd bis zu 6% zu substituieren versucht. Aus dem Vergleich der aus den Synthesen gewonnenen chemischen und optischen Daten mit denen der entsprechenden natürlichen Verbindungen sollten Schlüsse auf die Oxydationsstufe des Titans in diesen Silikaten gezogen und die Substitutionsmöglichkeit der verschiedenen Titanoxyde geprüft werden.

II. Theoretische Grundlagen.

Bei der Untersuchung titanhaltiger Silikate kommt der Analytiker besonders dann, wenn reichlich Titan vorliegt, sehr häufig in Verlegenheit, wie er das Titan zu verrechnen hätte. Besonders in der Granatgruppe ergeben sich oft ganz unmögliche Sauerstoffquotienten, gleichgültig ob nun das Titan als TiO_2 oder Ti_2O_3 zur Kieselsäure oder zu den Sesquioxyden geschlagen wird. Die Erfahrung hat gezeigt, daß man sich in vielen Fällen helfen kann, wenn man einen Teil des Titanoxyds als Säure und den Rest als Base in Rechnung stellt.[1]

Substituiert man, wie dies im folgenden geschehen ist, in den Analysen einiger titanführender Silikate die Titansäure durch die äquivalenten Mengen Titantrioxyd, beziehungsweise durch das von O. Ruff[2] zuerst isolierte Komplexsalz $2\,Ti_2O_3 . 3\,TiO_2$, (Ti_7O_{12}), so zeigt sich in den Summenzahlen auf 100 keine wesentliche Änderung; insbesondere bei Ersatz der Titansäure durch den Komplex $2\,Ti_2O_3 . 3\,TiO_2$, also bei Aufteilung der Titansäure als Base und Säure, sind die Zahlen nahezu die gleichen (Tabelle I, Rubrik *B*).

Die Summenzahlen würden sich sogar gegen 100 hin noch etwas erhöhen, wenn man berücksichtigt, daß bei Gegenwart eines niedrigen Titanoxyds der wahre Fe_2O_3-Gehalt in Wirklichkeit

---

[1] Siehe hiezu z. B. die Analysen von G. Lattermann an den Glimmern des Katzenbuckels in der oben zitierten Arbeit von W. Freudenberg, l. c.

[2] O. Ruff, Zeitschr. f. anorg. Chem., *82*, 393, 1913.

etwas größer wäre als die Analyse anzeigt, weil ja das allenfalls vorhandene Ti_2O_3 beim Aufschluß des Silikates in Schwefelsäure-Flußsäure einen äquivalenten Teil des im Mineral vorhandenen Eisenoxydes reduziert und Eisenoxydul liefert, das ursprünglich im Mineral nicht vorhanden war. Dies ist auch der Grund, warum sich analytisch eine Entscheidung darüber, ob das Titan in den Silikaten als Dioxyd oder als Sesquioxyd enthalten ist, so schwer treffen läßt.

Auf der Reduzierbarkeit von Ferrisalz durch dreiwertiges Titan beruht zwar eine in der analytischen Chemie bekannte Titrationsmethode,[1] ist aber, wie dies in den natürlichen Silikaten immer der Fall ist, gleichzeitig neben dreiwertigem auch zweiwertiges Eisen neben einem niedrigen Titanoxyd, vorhanden, so findet beim Aufschluß die oben erwähnte Umsetzung statt und die im Analysengange ermittelten Zahlen geben weder für Ti_2O_3 noch für FeO richtige Werte, wobei gleichzeitig auch die Zahl für das gewöhnlich aus der Differenz bestimmte Fe_2O_3 unsicher wird. Aus diesem Grunde hat W. Freudenberg,[2] z. B. in seinen Wodanitanalysen, alles Titan als vierwertig aufgefaßt.

Führt man das vorhandene Eisenoxyd auf die Wirkung der Titansalze als Sauerstoffakzeptoren und -überträger zurück, so ergibt sich für die Ermittlung des dreiwertigen Titans eine Abänderung der Ferrobestimmung, die von W. Kunitz in Aussicht gestellt wurde.

Analytisch wird man den Nachweis von Ti_2O_3 nur so vornehmen können, daß man das zweiwertige Eisen vollständig aus den Synthesen ausschaltet, d. h. man stellt das betreffende Silikat mit der berechneten Menge des niedrigen Titanoxyds, und zwar zunächst ohne Eisenoxydul, dagegen unter Zusatz einer genau bestimmten Menge Ferrioxyd, das auf keinen Fall durch Luftsauerstoff reduziert werden oder dissozieren darf, synthetisch dar und bestimmt im auskrystallisierten Mineral das dem reduzierten Fe_2O_3 äquivalente FeO durch Titration mittels $KMnO_4$. Daraus läßt sich aber direkt auf die Menge des betreffenden niedrigen Titanoxyds schließen; man benützt also das Eisenoxyd als Indikator.

Das Verfahren beruht auf den Ergebnissen einer Arbeit von H. D. Newton: Bestimmung des dreiwertigen Eisens durch Reduktion mittels eines Titanosalzes und darauffolgende Titration mit $KMnO_4$. Zeitschr. f. anorg. Chem., *58*, 380, 1908.

Eine andere Methode, dreiwertiges Titan zu bestimmen, wäre die Titration mit Methylenblau, welcher Farbstoff Entfärbung erfährt, solange als noch dreiwertiges Titan vorliegt. (E. Hibbert, Journ. Soc. Chem. Industry, Vol. *28*, 189, 1909, und E. Knecht und E. Hibbert, New reduction methods in volumetric analysis, London, 1910.) Diese Methode hat den Vorteil, daß sie unabhängig ist von der Anwesenheit zweiwertigen Eisens; aber bei Gegenwart dreiwertigen Eisens ist sie aus dem eingangs erwähnten Grunde nicht anwendbar.

---

[1] A. Rüdisüle, Nachweis und Bestimmung der chemischen Elemente. Bd. IV, 1926.

[2] W. Freudenberg, l. p. 373.

Die Gleichungen lauten:

1. $Ti_2O_3 + Fe_2O_3 = 2\,TiO_2 + 2\,FeO$;
2. $2\,Ti_2O_3 . 3\,TiO_2 + 2\,Fe_2O_3 = 7\,TiO_2 + 4\,FeO$.

Der Einbau von Fe_2O_3 an Stelle von FeO in die künstlichen Silikate sollte ferner die Substitution durch das isomorphe Ti_2O_3 erleichtern, nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß in Silikaten, welche nur Eisenoxydul enthalten, Ti_2O_3 mit diesem zu einer spinellartigen Verbindung vom Typus $FeTi_2O_4$ zusammentritt (siehe Versuche VI bis VIII, Tabelle III).

Was nun die Herstellung der niedrigen Titanoxyde betrifft, so wäre es am einfachsten, die titansäurehaltigen, der Zusammensetzung des jeweiligen Silikates entsprechenden Schmelzen im Wasserstoffstrom bei etwa 1000° zu reduzieren, wobei nach E. Friedrich und L. Sittig[1] eine allmähliche Desoxydation zu Ti_2O_3 statthätte. Da aber hiebei gleichzeitig, wie die Erfahrung zeigte, eine weitgehende Reduktion des Eisenoxyds zu Eisenoxydul und sogar bis zu metallischem Eisen erfolgte, so war ein derartiger Arbeitsgang unbrauchbar.

Erforderlich war die Herstellung des von O. Ruff[2] synthetisierten Tetratitanotrititanats $2\,Ti_2O_3 . 3\,TiO_2$, des Titansesquioxyds Ti_2O_3 nach G. Lunde[3] und des Titanmonoxyds TiO nach C. W. Carstens.[4]

Die Synthese dieser Oxyde erforderte eine Versuchsapparatur, die den Sauerstoff vollkommen ausschließt und die Oxydation der niedrigen Titanoxyde möglichst verhindert. Da das Mineralogische Institut über einen Vakuumofen nicht verfügte, so wurde für die Herstellung der Synthesen zweckmäßig die Apparatur von Oberhoffer[5] benützt. Den Apparat stellte uns in freundlichster Weise die Stahlfirma Schöller und Bleckmann in Ternitz, N.-Ö., zur Verfügung, wofür ihr an dieser Stelle herzlichst gedankt sei. In der Industrie zur Bestimmung des Sauerstoffes im Stahl benützt, erfuhr der Apparat für den vorliegenden Zweck einige Abänderungen (Fig. 1), die insbesondere die Herstellung eines guten Vakuums betrafen; so wurde an Stelle einer Wasserstrahlluftpumpe eine Quecksilberpumpe benützt, durch Anlegung einer Stickstoffbombe, deren Gas durch glühendes Kupfer und Pyrogallol sauerstoffrei gemacht worden war, konnte das Quarzrohr mit Stickstoff gefüllt und in einer indifferenten Atmosphäre mittels eines Platinwiderstandsofens erhitzt werden.

---

1 E. Friedrich und L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. Chem., *146*, 127 (1925).
2 O. Ruff, loc. cit., p. 374.
3 G. Lunde, loc. cit., p. 371.
4 C. W. Carstens, Zeitschr. f. Kryst., loc. cit., p. 373.
5 A. Vita-Massenez, Chemische Untersuchungsmethoden für Eisenhütten, p. 99, Berlin 1922.

Die Arbeitsweise war kurz folgende: Der rechts von H_3 gelegene Raum wird durch die Quecksilberluftpumpe bis auf 10 *mm* Quecksilbersäule evakuiert; nach dreimaligem Evakuieren ist die Luft praktisch vollkommen verdrängt, wenn nach dem Schließen des Hahnes H_3 durch Hahn H_2 Stickstoff in das Quarzrohr eingeleitet wird. Sobald die Drucksäule im Manometer nicht mehr sinkt, ist die Füllung beendet.

Will man nun im Stickstoffstrom erhitzen, so öffnet man alle Hähne bis auf Hahn H_3 und leitet nun mit mäßiger Geschwindigkeit Stickstoff durch. U_1 und U_3 sind Trockenapparate, U_2 ist zur Verbrennung des restlichen Sauerstoffs mit Platinasbest gefüllt.

Es besteht natürlich kein Hindernis, mit Hilfe einer vereinfachten Vorrichtung der obigen Apparatur an Stelle von Stickstoff

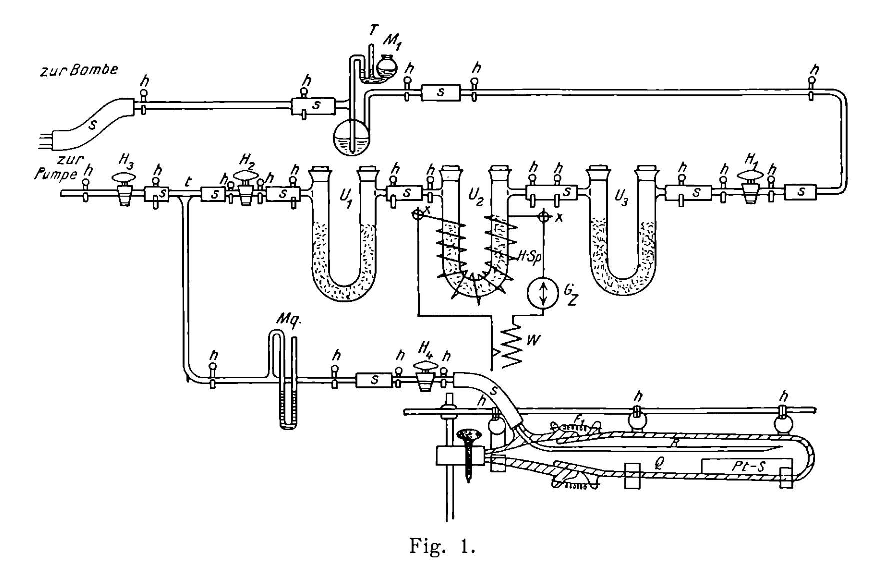


Fig. 1.

nach dem Verfahren von G. Lunde auch das zur Herstellung von Ti_2O_3 erforderliche Gemisch von Wasserstoff und Titantetrachlorid über das in einem Magnesiaschiffchen sich befindliche Titansäureanhydrid streichen zu lassen. Hiebei ergaben sich einige Schwierigkeiten infolge der leichten Hydrolyse des Titanchlorides.

Wir verhinderten die Hydrolyse dieses empfindlichen Chlorides dadurch, daß das Ausführungsrohr der $TiCl_4$-Vorlage (Kugelrohr) spitz ausgezogen und mit der Spitze möglichst tief in die Zuleitung eines passenden Heizrohres eingeführt wurde. Mit dieser Einrichtung gelang es, die Störungen möglichst einzudämmen, obwohl auch in diesem Falle die Gaszuführung teilweise stockte. Die zweite Öffnung der Heizröhre war mit einem doppelt durchbohrten und entsprechend gekühlten Kautschukstopfen verschlossen, dessen eine Bohrung einem Schutzrohr zur Einführung eines Pt-PtRh-Thermoelementes diente, während durch die zweite ein Gasentbindungsrohr führte. Es war zweckmäßig, dieses Rohr möglichst lang zu wählen, um im Falle einer Stockung der Gaszufuhr ein Zurücksteigen des Wassers in die Glühröhre zu verhindern.

Die Vorlage mit $TiCl_4$ wurde, um eine reichlichere Sättigung des Wasserstoffstromes mit $TiCl_4$ zu erreichen, in einem Ölbad auf 90 bis 100° vorgewärmt (K : $TiCl_4$ 139°).

Die Füllung der Vorlage mit $TiCl_4$ geschah stets unter Vakuum, da sonst schon in diesem Augenblicke durch Hydrolyse die Rohre sich leicht verstopften. Den Wasserstoff, aus einem Kippapparat entwickelt, trocknete man mit konzentrierter H_2SO_4 und $CaCl_2$ und befreite mittes 50% KOH von Salzsäure.

Die zur Herstellung des Titanotitanates[1] notwendige Temperatur von 1450° konnte mit der oben angegebenen Einrichtung zwar nicht vollständig erreicht werden, weshalb das Erhitzen auf eine sehr viel längere Zeitdauer als O. Ruff angibt, fortgesetzt werden mußte, bis die verlangte Gewichtszunahme von 6% konstant wurde. Es resultierte, wie O. Ruff angibt, ein blauschwarz gefärbtes, krystallines Pulver, das im Stahlmörser auf das feinste gepulvert und durch ein 3000-Maschensieb getrieben, im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt wurde. Das erhaltene Produkt ist als eine feste Lösung der beiden Oxyde Ti_2O_3 und TiO_2 anzusehen und wurde in den bei »Pyroxen« angegebenen Tabellen als $2\,Ti_2O_3 . 3\,TiO_2$ bezeichnet.

Sehr viel wichtiger als die Herstellung der eben beschriebenen Verbindung war die des Titansesquioxydes. Bei der Durchrechnung verschiedener Granatanalysen hatte sich nämlich ergeben, daß die eben angeführte Verbindung Ti_7O_{12} zwar wohl in gewissen Pyroxenen, aber nicht in das Granatmolekel substituiert werden darf; sehr viel einfacher wird man in beiden eine teilweise Vertretung der Oxyde SiO_2 und Al_2O_3 durch TiO_2 und Ti_2O_3 in stöchiometrisch wechselnden Mengen annehmen können, wie die Berechnung der in den Tabellen I, II und VII angeführten Analysen zeigt. Es ist durchaus denkbar, daß auch im natürlichen Schmelzfluß das Titan ursprünglich in einer niedrigen Oxydationsstufe sich vorfindet, und erst durch den Wasserdampf zu TiO_2 oxydiert wurde.

In Alkaliboraxschmelzen erfährt die Titansäure, selbst im oxydierenden Schmelzfluß, wie Vorversuche gezeigt hatten, sehr leicht Reduktion, wobei, ähnlich wie bei Mangan, ein blauer Farbenton in der Schmelze entsteht. Bei reduzierend, insbesondere pneumatolytisch gebildeten Mineralien, wie Biotit, Turmalin usw., wird daher ein solches teilweises Verbleiben des Titans in einer niedrigen Oxydationsstufe ohne weiteres erwartet werden können.

Die Darstellung des Titansesquioxyds hat schon V. M. Goldschmidt[2] anläßlich des Studiums der Isomorphie- und Polymorphiebeziehungen der Sesquioxyde beschrieben; G. Lunde[3] hat neuerdings ein Verfahren angegeben, durch das man verhältnismäßig leicht und bequem zu diesem Oxyd gelangt.

---

[1] Über die älteren Synthesen der niedrigen Titanoxyde siehe die Arbeit C. W. Carstens, loc. cit.

[2] V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente V, 35, 1925.

[3] G. Lunde, loc. cit.

Nach der Gleichung

$$2\,TiO_2 + 3\,H + 2\,TiCl_4 = Ti_2O_3 + TiCl_3 + TiOCl_2 + 3\,HCl$$

entsteht Ti_2O_3, wenn man amorphes Titansäureanhydrid, nicht Titansäurehydrat in einem mit $TiCl_4$ beladenen, trockenen Wasserstoffstrom im elektrischen Röhrenofen etwa 30 bis 40 Minuten lang bei 1000° reduziert. Man erhält dann ein scheinbar amorphes, blauviolettes und metallisch grün schimmerndes Oxyd, das nach V. M. Goldschmidt deutlich bei der Debye-Scherrer-Aufnahme die charakteristischen Linien von R_2O_3 (Eisenglanz, Korund) ergibt. Wie eine Wiederholung der G. Lunde'schen Versuche zeigte, ist es schwer, die reine Sesquioxydverbindung zu erhalten, und erst nach mehrmaliger Wiederholung des G. Lunde'schen Experimentes war es möglich, ein Präparat zu erhalten, das bei der röntgenographischen Untersuchung durch Herrn Dozent Dr. F. Halla die für das Elementarrhomboeder (2 Moleküle Titansesquioxyd) angegebenen Werte $a = 5 \cdot 42$ Å, $\alpha = 56°\,32'$ zeigte.

Übrigens zweifelte G. Lunde selbst, das Präparat Ti_2O_3 in reinem Zustande erhalten zu haben und erklärte eine geringe Verunreinigung mit TiO_2 für nicht ausgeschlossen.

Die Verbindung TiO, das »Titanmonoxyd« hatte für uns insofern Interesse, als die Möglichkeit seiner Substitution in synthetischen Titanolivinen geprüft werden sollte.

C. W. Carstens[1] ist es vor kurzer Zeit gelungen, auch diese Verbindung synthetisch herzustellen; sie entsteht z. B., wenn Rutil und metallisches Titan im molaren Verhältnis 1 1 in reduzierender Atmosphäre im elektrischen Ofen bei 1500° mehrere Stunden geglüht wird.

Nach der Gleichung $TiO_2 + Ti = 2\,TiO$ bildet sich hiebei ein hellbraunes, von W C. Carstens auf Grund der Farbe »Fulvit« genanntes Oxyd, das auf Grund der röntgenographischen Analyse als regulär gedeutet werden konnte.

Man erhitzte nach der angegebenen Vorschrift in reduzierender Wasserstoffatmosphäre und erhielt einen dunkelgefärbten Zylinder, nach dessen Entfernung ein braunes Krystallaggregat zurückblieb, das unter dem Erzmikroskop tatsächlich die von C. W. Carstens angegebenen Eigenschaften besaß und die Dichte etwa 5·56 hatte. Das so gewonnene Material wurde im Vakuumexsikkator aufbewahrt.

Für die Synthesen der Titansilikate selbst diente der Heräussche Senkröhrenofen, beziehungsweise ein im mineralogischen Institut gebauter Kurzschlußofen; als Einlegerohr wurde ein hochfeuerfestes, gasdichtes und unglasiertes Porzellanrohr der staatlichen Porzellanmanufaktur in Berlin mit Metallflanschenverschlüssen oder ein Rohr aus Quarzgut verwendet. Für Temperaturen über 1300° kann zweckmäßig ein Zirkonrohr verwendet werden. Als Tiegelmaterial dienten

---

[1] Siehe ferner M. Billy, Ann. de chim. (9), *16*, 5, 1921.

Tiegel aus reinster Magnesia, beziehungsweise bester Veitscher Magnesit der österreichischen Veitscher Magnesit A. G. Zur chemischen und optischen Untersuchung verwendete man ausschließlich die nicht durch Tiegelmasse verunreinigten Kernpartien der Schmelzprodukte. In einigen Fällen wurden die Tiegel mit Platinfolie ausgekleidet.

Für die Herstellung der Krystallisationsprodukte erwies es sich als zweckmäßig, die Gemische der Oxyde in den stöchiometrisch berechneten Mengen in Form von Oxyden, Karbonaten, beziehungsweise, wasserfreien Chloriden im elektrischen Ofen auf zirka 400° bis 1000° vorzusintern, gründlich durchzureiben, noch zwei- bis dreimal zu sintern und dann erst entsprechende Mengen hievon (etwa 2 bis 5 *g*) mit der berechneten Menge des jeweiligen niedrigen Titanoxyds zu mischen, zu schmelzen und zu krystallisieren. Auf diese Weise wurde eine Rückoxydation des letzteren vollkommen vermieden, da der eigentliche Schmelzprozeß in indifferenter Stickstoffatmosphäre statthatte.

Die Temperaturmessung erfolgte thermoelektrisch mittels eines Platin-Platin-Rhodiumthermoelementes unter Anwendung von Kompensationsdrähten und Galvanometer, beziehungsweise mit Hilfe des optischen Pyrometers von Holborn-Kurlbaum.

Bei der Herstellung der Krystallisationsprodukte leisteten die Angaben, welche W. Eitel[1] in seiner ausgezeichneten Arbeit: »Die Synthese der Feldspatvertreter« machte, wertvolle Dienste.

Die zur Synthese der Silikate verwendeten Chemikalien von der Firma E. Merck und C. A. F. Kahlbaum bezogen, waren folgende:

Kieselsäure, reinst, amorph, mit 11·54% Wasser[2] (wasserfrei berechnet),
Titansäureanhydrid,
Tonerde, reinst wasserfrei,
Eisenoxyd, reinst ($Fe^{\cdots}$),
Ferrooxalat, reinst ($Fe^{\cdot\cdot}$),
Mangankarbonat, reinst,
Magnesia usta, reinst,
Calciumchlorid, reinst,
Calciumkarbonat, gefällt,
Natriumkarbonat, reinst, kalziniert.

I. Die Synthese der Titanaugite.

Die Synthese der Titanaugite ist bisher, obwohl aussichtsreich, nicht versucht worden.[3]

---

1 W. Eitel, Über die Synthese der Feldspatvertreter. Preisschrift der fürstlichen Jablonowskischen Gesellschaft, 199, Leipzig. 1925.

2 Glühverlust.

3 Nach privater Mitteilung ist es H. Michel seinerzeit gelungen, Titanaugite herzustellen, doch wurden die diesbezüglichen Versuche nicht weitergeführt und auch nicht publiziert.

Was zunächst die Optik der Titanaugite betrifft, so gibt es in den basaltischen Gesteinen der atlantischen Ergußgesteine (Trachydolerite, Tephrite usw.) zunächst solche von dem bekannten rötlichvioletten bis tiefbraunroten Farbenton, mit großer Auslöschungsschiefe $c\gamma > 45°$ und starker Bisektrizendispersion. Der Pleochroismus dieser Spezies ist sehr deutlich, meist γ rötlichviolett, β wenig lichter und α hellbräunlichgelb. H. Michel[1] und neuerdings W. Kunitz[2] konnten eine mit steigendem Titangehalt beträchtlich zunehmende Lichtbrechung und ein Sinken des Achsenwinkels dieser Silikate beobachten.

Aber nicht alle titanführenden Augite sind durch diese besonderen optischen Eigenschaften charakterisiert; so gibt es Titanpyroxene, welche bei einem Gehalt bis über 3% und mehr TiO_2 optisch sich in keiner Weise von den übrigen basaltischen Augiten unterscheiden. Die Farbe dieser Augite kann hellgrün wie die der Diopside bis farblos sein, wie H. S. Washington[3] an Augiten der Umgebung von Rom und Pirsson an solchen von Montana erkannte. In neuester Zeit hat auch R. Brauns zwei Titanaugite aus dem Laacher Trachyt beschrieben, die sich durchaus wie normale basaltische Augite verhalten.

Im Zusammenhang mit den neueren Arbeiten von G. Lunde,[4] E. Klever[5] und K. Kumanin[6] über das Titansesquioxyd, beziehungsweise den Einfluß des Titans auf die Färbung von Silikaten, lag die Vermutung nahe, in den rötlichviolett gefärbten Titanpyroxenen ein niederes Oxyd dieses Metalles oder ein Gemisch desselben mit Titansäure als färbendes und die besonderen optischen Eigenschaften hervorrufendes Agens anzunehmen. Die niederen Titanoxyde zeigen durchwegs einen bläulichen bis violetten Farbenton. Ferri- wie Mangansalze des Titansesquioxyds in der Phosphorsalzperle reduzierend geschmolzen, geben bekanntlich gelbrote bis rotviolette Perlen, während der rein blaue Farbenton der Saphire vermutlich durch ein Ferrititanat verursacht wird.[7]

Komplexe von Titansäure und Titansesquioxyd sind blauschwarz gefärbte, krystallinische Pulver, die durch allmähliche Desoxydation aus der Titansäure entstehen und alle Farbtöne von Gelb über Rot und Braun zu Violett liefern.[8] Ebendieselben Farbentöne sind auch bei den Pyroxenen beobachtet.

Aber noch aus einem anderen Grunde schien die Synthese der Titanpyroxene wünschenswert. Es sollte geprüft werden, ob es möglich ist, auf synthetischem Wege die von A. Pelikan[9] und

---

1 H. Michel, loc. cit., p. 371.
2 W. Kunitz, loc. cit., p. 371.
3 H. S. Washington, Carnegie Inst. Publ., *8*, 1341, 1906.
4 G. Lunde, loc. cit., p. 371.
5 E. Klever, Keramische Rundschau. 6, 1928.
6 K. Kumanin, Staatl. Keram. Forschungsinstitut. Moskau, 6, 1927.
7 H. Michel, Die künstlichen Edelsteine. 68 und 70, 1926.
8 Röntgenographische Untersuchungen derartiger reduzierter Titansäuren wurden neuerdings von H. Bräkken in Trondhjem angestellt. Zeitschr. f. Kryst., *67*, 547, 1928.
9 A. Pelikan, Tscherm. Min.-petr. Mitt., XVI, 1 bis 64, 1896.

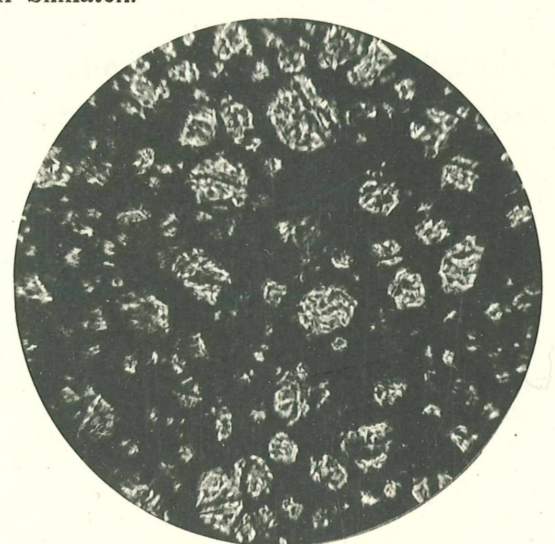


Fig. 5. Titanolivin ($6^0/_0$ TiO_2), künstlich.
Vergr. 130f., || N.



Fig. 6. Titanmelanit. künstlich.
Vergr. 400f., || N.

F. Becke[1] beschriebenen Sanduhrformen und Zonarstrukturen dieser Silikate nachzuahmen, wie dies in bezug auf die letzte Erscheinung bei den Plagioklasen[2] gelungen ist.

Die Sanduhrstruktur kommt bekanntlich dadurch zustande, daß krystallographisch verschiedene Flächen während des Wachstums des Krystalls chemisch verschiedene Materie zur Ablage bringen und daß diese chemisch verschiedenen Teile wie bei den zonar gebauten Krystallen sich auch optisch verschieden verhalten.

Von großem Interesse sind die Beobachtungen, welche H. Michel[3] an Titanpyroxenen aus Leuzitnephelintephriten westlich Bodenbach in Böhmen feststellte. Die Pyroxene finden sich dort entweder in tafeliger Ausbildung nach 100 in einfachen Krystallen oder in Zwillingsstöcken mit vielfach ganz dünnen Lamellen. Zwischen Kern und Hüllpyroxen besteht entweder ein ganz allmählicher Übergang oder es findet sich scharf abgesetzt ein Kern von grünem Pyroxen (*G*), der den Rest eines protogenen Augites darstellt. Dieser wird umgeben zunächst von einem farblosen (*F*) und weiter nach außen zu von einem titanhältigen, lilabraunen Pyroxen (*T*). Zu dieser Zonarstruktur gesellt sich ein deutlicher Sanduhrbau, und zwar sind die Anwachspyramiden nach der Prismenzone (*m*) stets dunkler gefärbt als die nach den Pyramidenflächen (*s*), außerdem werden die Zonen von innen nach außen dunkler. In Schnitten $\perp \beta$ wurde z. B. nach dem Prisma (*Tm*) $c\gamma$ mit 52°, nach den Pyramidenflächen (*Ts*) mit 45·5° gefunden. An einem anderen Pyroxen fand sich *Tm* 59°, *Ts* 53·5° und *Fm* 50·5°, *Fs* 45° H. Michel vermutete, daß die farblose Zone zwischen Hülle und Kern durch Kompensation aus einem grünen und violettbraunen Pyroxen entstanden sei; aus der ungleichen Achsenverschiebung der Achse *A* vom Kern zur Hülle ergab sich aber, daß dem nicht so war und die farblose Hülle eine selbständige Auskrystallisation darstellt. Vermutlich liegt auch in den von H. Michel beschriebenen Augiten ein Teil des Titans als Sesquioxyd vor.

H. Michel hat eine ganze Anzahl solcher Titanpyroxene mit grünem Kern, farbloser Zwischenschicht und lila bis violett gefärbter Hüllsubstanz mit und ohne Sanduhrbau, in denen ganz offenbar der Titangehalt von innen nach außen eine Steigerung erfuhr, beschrieben. An einzelnen Schnitten konnte in der titanreichen Außenzone eine Zunahme von $c\gamma$ in *Tm* selbst bis 61° beobachtet werden.

Die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten für die Mehrzahl der titanführenden Pyroxene sind nach H. Michel folgende:

1. Lichtbrechung. Die Lichtbrechung steigt vom farblosen Pyroxen zum Titanaugit an, in jedem einzelnen wieder von den Anwachspyramiden nach *s* zu denen nach den Prismenflächen *m*,

---

[1] F. Becke, Lotos, N. F., 14, 1894.

[2] E. Dittler, Tscherm. Min.-petr. Mitt., XXIX, 272, 1900.

[3] H. Michel, loc. cit., p. 341; Ausnahmen von der Regel siehe p. 357 und 361. Siehe hiezu auch M. Stark, Neues Jahrb. f. Min. usw., B. B., LV, 1, 1927.

Tabelle I.

Alkalifreie Pyroxene.

	I. Burkheim, Kaiserstuhl[1]						Synthesen, FeO : MgO ersetzt		
	A Gew. %	*B* Gew. %	*C* Gew. %	Mol-quot.[2] von *A*	Mol % von *A*	Mol % von *C*	*A* Gew. %	*B* Gew. %	*C* Gew. %
SiO_2	45·83	45·83	45·83	0·7600	46·34	46·89	46·84	46·95	47·02
TiO_2	**3·57**	—	—	**0·0446**	**2·71**	—	**3·65**	—	—
$2\,Ti_2O_3$ / $3\,TiO_2$	—	**3·37**	—	—	—	—	—	**3·45**	—
Ti_2O_3	—	—	**3·22**	**(0·0223)**	—	**1·38**	—	—	**3·30**
Al_2O_3	7·47	7·47	7·47	0·0731	4·45	4·51	7·64	7·65	7·66
Fe_2O_3	4·90	4·90	4·90	0·0307	1·87	1·89	5·01	5·02	5·03
FeO	4·11	4·11	4·11	0·0572	3·48	3·53	—	—	—
MgO	10·92	10·92	10·92	0·2708	16·51	16·70	13·52	13·55	13·57
CaO	22·83	22·83	22·83	0·4070	24·64	25·10	23·34	23·38	23·42
	99·63	99·43	99·28	1·6434 (1·6211)	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

	II. Limburg[3]						Synthesen, FeO : MgO ersetzt		
	A Gew. %	*B* Gew. %	*C* Gew. %	Mol-quot. von *A*	Mol % von *A*	Mol % von *C*	*A* Gew. %	*B* Gew. %	*C* Gew. %
SiO_2	44·15	44·15	44·15	0·7322	44·25	45·03	44·75	44·86	44·95
TiO_2	**4·57**	—	—	**0·0570**	**3·45**	—	**4·63**	—	—
$2\,Ti_2O_3$ / $3\,TiO_2$		**4·31**	—	—	—	—		**4·38**	—
Ti_2O_3	—		**4·12**	**(0·0283)**		**1·74**	—	—	**4·19**
Al_2O_3	6·90	6·90	6·90	0·0675	4·09	4·15	6·99	7·01	7·03
Fe_2O_3	6·02	6·02	6·02	0·0377	2·29	2·32	6·10	6 12	6·13
FeO	3·49	3·49	3·49	0·0486	2·95	2·98	—	—	—
MgO	12·28	12·28	12·28	0·3046	18·41	18·74	14·43	14·47	14·50
CaO	22·79	22·79	22·79	0·4063	24·56	25·04	23·10	23·16	23·20
	100·20	99·94	99·75	1·6549 (1·6262)	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

[1] H. Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre. 465, 1923.
[2] Ber. nach den Tabellen von H. v. Ekermann. Uppsala, 1925.
[3] C. Doelter, Mineralchemie, II, *1*, 559, 1914, und A. Knop, Zeitschr. f. Kryst., *10*, 62, 1885.

Tabelle II.

Alkalihältige Pyroxene.

	III. Medves (S. Tarjan)[1]						Synthesen, FeO:MgO ersetzt		
	A Gew. %	*B* Gew. %	*C* Gew. %	Mol-quot. von *A*	Mol% von *A*	Mol% von *C*	*A* Gew. %	*B* Gew. %	*C* Gew. %
SiO_2	42·59	42·59	42·59	0·7063	44·75	45·39	43·63	43·73	43·79
TiO_2	**3·54**	—	—	**0·0442**	**2·83**	—	**3·63**	—	—
$2Ti_2O_3$ / $3TiO_2$	—	**3·34**	—	—	—	—	—	**3·43**	—
Ti_2O_3	—	—	**3·19**	(**0·0221**)	—	**1·43**	—	—	**3·28**
Al_2O_3	10·63	10·63	10·63	0·1040	6·51	6·68	10·89	10·91	10·93
Fe_2O_3	6·52	6·52	6·52	0·0408	2·59	2·64	6·68	6·69	6·70
FeO	5·56	5·56	5·56	0·0774	4·93	4·98	—	—	—
MgO	7·86	7·86	7·86	0·1949	12·35	12·53	11·46[2]	11·49[2]	11·50[2]
CaO	21·47	21·47	21·47	0·3828	24·25	24·61	22·00	22·04	22·08
Na_2O	1·67	1·67	1·67	0·0269	1·71	1·74	1·71	1·71	1·72
K_2O	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	100·21[2]	100·01[2]	99·86[2]	1·5773 (1·5552)	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

	IV. Limburg[3]						Synthesen, FeO:MgO ersetzt		
	A Gew. %	*B* Gew. %	*C* Gew. %	Mol-quot. von I	Mol% von *A*	Mol% von *C*	I Gew. %	I *a* Gew. %	II Gew. %
SiO_2	43·85	43·85	43·85	0·7308	44·70	45·23	44·49	44·56	44·63
TiO_2	**3·14**	—	—	**0·0392**	**2·40**	—	**3·18**	—	—
$2Ti_2O_3$ / $3TiO_2$	—	**2·96**	—	—	—	—	—	**3·01**	—
Ti_2O_3	—	—	**2·82**	(**0·0196**)	—	**1·21**	—	—	**2·87**
Al_2O_3	6·19	6·19	6·19	0·0607	3·71	3·76	6·28	6·29	6·30
Fe_2O_3	6·99	6·99	6·99	0·0437	2·67	2·70	7·09	7·10	7·11
FeO	3·70	3·70	3·70	0·0514	3·14	3·18	—	—	—
MgO	11·89	11·89	11·89	0·2972	18·17	18·39	14·17	14·20	14·22
CaO	22·44	22·44	22·44	0·3829	23·41	23·70	22·76	22·81	22·84
Na_2O	1·50	1·50	1·50	0·0242	1·48	1·50	1·52	1·52	1·52
K_2O	0·50	0·50	0·50	0·0053	0·32	0·33	0·51	0·51	0·51
	100·20	100·02	99·88	1·6354 (1·6158)	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

[1] B. Mauritz, Földt. Közlöny, *40*, 590, 1910; ref. C. Doelter, Mineralchemie, II, 560, 1914.

[2] Inklusive 0·37% MnO.

[3] E. Lord, Zeitschr. f. Kryst., *27*, 431, 1897.

sowie auch von innen nach außen. Der grüne Kern (*Fe* reich?) hat aber die stärkste Lichtbrechung.

2. Die Doppelbrechung ist in den Anwachspyramiden nach *s* größer als in denen nach *m*.

3. Die Auslöschungsschiefe $c\gamma$ ist im Titanaugit größer als im farblosen Kern und in den Anwachspyramiden nach den Prismenflächen *m* wieder größer als in denen nach *s*; sie steigt mit der Eigenfarbe.

4. Der Achsenwinkel ist kleiner im Titanaugit als im farblosen Pyroxen, ebenso kleiner in den Anwachspyramiden nach den Prismenflächen und weiter wird er kleiner in den äußersten, titanreichsten Zonen. Der grüne Kern hat den größten Achsenwinkel.

5. Die Eigenfarbe steigt von dem farblosen zum Titanaugit und hier von innen nach außen an, sowie auch von den Anwachspyramiden nach *s* zu denen nach den Prismenflächen *m*.

6. Die Dispersion der Achse $B\ \rho > v$ ist bedeutend größer als die der Achse *A*, die Mittellinie γ ist ebenfalls stark dispergiert, und zwar $c\gamma v > c\gamma\rho$.

In den vorstehenden Tabellen finden sich nun eine Anzahl Analysen natürlicher Titanaugite, in welchen man, wie aus der Rubrik *B* und *C* hervorgeht, Ti_7O_{12} und Ti_2O_3 substituierte. Ferner findet sich zum Zwecke der Ermittlung des $Ti^{\cdots}$-Gehaltes alles FeO auf die äquivalente Menge MgO umgerechnet und die erhaltenen Zahlen auf 100 gebracht.

Wie aus den beiden Tabellen I und II ersichtlich, besteht zunächst vom analytischen Standpunkt durchaus keine Schwierigkeit, in den Pyroxenen einen Teil oder selbst die gesamte vorhandene Titansäure durch Titansesquioxyd zu ersetzen. Wie die nachfolgende Berechnung (p. 386) zeigt, die sich auf Grund der Beschreibung in der Literatur auf völlig einschlußfreie (Magnetit, Ilmenit usw.) Pyroxene bezieht, lassen sich, wenn man die Tschermak'sche Interpretation zur Grundlage der Aufstellung der für die basaltischen Augite üblichen Einzelkomponenten benützt, zweifellos bessere Summenzahlen erhalten, wenn man an Stelle von TiO_2 das Sesquioxyd des Titans (*b*) oder besser ein Gemenge beider (*c*) in die betreffenden Molekel substituiert. In der Zusammenstellung auf p. 386 ist ein Überschuß verbleibender Molekel mit einem (+), ein allenfalls auftretendes Manko mit einem (—) bezeichnet.

Nach H. E. Boeke und W. Eitel[1] wäre die Deutung der basaltischen Augite auch ohne Zuhilfenahme der sogenannten Tschermak'schen Molekel möglich, indem dieselben nach der Mischungstheorie einfach als Metasilikate des Eisens und der Magnesia mit Tonerde, beziehungsweise Eisenoxyd gedeutet werden könnten. Auch die F. Zambonini'sche Berechnungsart mit Hilfe der Molekel $R^{II}SiO_3$, $R^{II}R_2^{III}O_4$ und $R^{II}R_2^{III}(SiO_3)_4$ wäre möglich. Für

[1] W. Eitel, Neues Jahrb. f. Min., Geol. und Pal., Beil.-Bd. XLV, 282, 1922.

Ad Tab. I. Alkalifreie Pyroxene.

	I Burkheim. a) TiO_2	I Burkheim. b) Ti_2O_3	Mol⁰/₀ II Limburg, a) TiO_2	II Limburg, b) Ti_2O_3	II Limburg, c) als TiO_2 u. Ti_2O_3 verrech.
$Ca(Si, Ti)O_3$..	49·28	50·20	49·12	50·08	49·50
$Mg(Si, Ti)O_3$........	27·34	24·90	29·96	27·02	28·44
$(Mg,Fe)O.(Al,Ti,Fe)_2O_3.(Si,Ti)O_2$....	18·96	23·34	19·14	24·63	22·20
Summe	.95·58	98·44	98·22	101·73	100·14 [1]

a) 1·71 SiO_2 (+), b) 1·56 SiO_2 (+), 2·71 TiO_2 (+).   a) 1·68 TiO_2 (+), b) 1·73 SiO_2 (—), c) 0·14 SiO_2 (—).

[1] In Molprozent berechnet, ergibt sich für c): 44·75 SiO_2, 1·48 TiO_2, 1·00 Ti_2O_3, 4·11 Al_2O_3, 2·29 Fe_2O_3, 2·95 FeO, 18·67 MgO, 24·75 CaO; Summe 100.00.

Ad Tab. II. Alkalihältige Pyroxene.

	III Medves a) TiO_2	III Medves b) Ti_2O_3	Mol⁰/₀ IV Limburg a) TiO_2	IV Limburg b) als TiO_2 u. Ti_2O_3 verrech.
$CaMg(Si, Ti)_2O_6$	48·68	46·30	67·72	67·72
$CaFe(Si, Ti)_2O_6$........	19·72	19·92	12·56	12·56
$(Mg,Fe)O.(Al,Ti,Fe)_2O_3.(Si,Ti)O_2$..........	22·41	27·03	13·74	14·30
$Na_2Fe_2SiO_6$ [2]	5·13	5·22	5·40	5·40
Summe...	95·94	98·57	99·42	99·98

a) SiO_2.. 4·20 (+), b) 1·53 (+)   a) 0·57 (+), b) 0·01 (+).

Die Berechnung als Ägirin führt, da zu wenig Kieselsäure, nicht zum Ziel.

den vorliegenden Zweck war es aber vollkommen gleichgültig, welche dieser Verrechnungsarten gewählt wurde, da wie schon F. Zambonini[1] richtig bemerkt, ein und dieselbe prozentische Zusammensetzung zu sehr verschiedenen Einzelmolekülen führt, was für den Nachweis der Substituierbarkeit von SiO_2 und Fe_2O_3 durch TiO_2 und Ti_2O_3 völlig irrelevant ist.[2]

Ganz besonders titanreiche Pyroxene mit FeO an Stelle von Fe_2O_3, wie sie in der Natur wohl kaum vorkommen, erhielt man, indem man im Pyroxen IV der Tabelle II die Kieselsäure stöchiometrisch durch zirka 10⁰/₀ TiO_2, beziehungsweise die Sesquioxyde durch zirka 10⁰/₀ Ti_2O_3 substituierte und die so erhaltenen Werte auf 100 berechnete. Die synthetischen Pyroxene VI bis VIII enthalten nur Eisenoxydul und kein Eisenoxyd. In den Mischungen VII und VIII der Tabelle III findet sich überdies die Magnesia etwa bis zu einem Drittel durch die äquivalente Menge Manganoxydul ersetzt.

---

[1] Zeitschr. f. Kryst., *55*, 139, 1915—1920.

[2] Die Durchrechnung der Titanaugitanalysen aus dem Handbuch der Mineralchemie II. Bd., 1, von C. Doelter führte zu ähnlichen Ergebnissen.

Tabelle III.

Typus: Limburg IV.

	V.			VI.		
	Gewichts-prozente	Molquot.	Mol-prozente	Gewichts-prozente	Molquot.	Mol-prozente
SiO_2	38·72	0·6453	39·08	44·09	0.7348	44·66
TiO_2	**9·83**	**0·1229**	**7·44**	—	—	—
Ti_2O_3	—	—	—	**10·06**	**0·0697**	**4·24**
Al_2O_3	6·17	0·0605	3·66	5·61	0·0550	3·34
Fe_2O_3	6·97	0·0436	2·64	—	—	—
FeO		—		3·72	0·0517	3·14
MnO	—	—	—	—	—	—
MgO	13·93	0·3482	21·09	11·95	0·2987	18·16
CaO	22·38	0·3996	24·20	22·56	0·4029	24·49
Na_2O	2·00	0·0323	1·89	2·01	0·0324	1·97
	100·00	1·6524	100·00	100·00	1·6452	100·00

	VII.			VIII.		
	Gewichts-prozente	Molquot.	Mol-prozente	Gewichts-prozente	Molquot.	Mol-prozente
SiO_2	43·72	0·7287	44·80	42·82	0·7135	44·70
TiO_2	—	—	—	—	—	—
Ti_2O_3	**9·97**	**0·0691**	**4·24**	**9·77**	**0·0678**	**4·25**
Al_2O_3	5·55	0·0544	3·34	5·44	0·0533	3·34
Fe_2O_3	—	—	—	—	—	—
FeO	3·69	0·0512	3·14	3·61	0·0501	3·14
MnO	2·04	0·0287	1·76	6·74	0·0950	5·95
MgO	10·65	0·2662	16·33	7·74	0·1935	12·12
CaO	22·39	0·3998	24·42	21·93	0·3916	24·53
Na_2O	1·99	0·0321	1·97	1·95	0·0315	1·97
	100·00	1·6302	100·00	100·00	1·5963	100·00

Die Krystallisationsprodukte VI bis VIII zum Teil in Spinell und Pyroxen zerfallen.

Die Mischung V (homogen) entspricht einem Pyroxen etwa der Zusammensetzung:

81·76 Molprozent	$(Ca, Mg)(Si, Ti)_2O_6$	RO_2 bis 10% durch TiO_2 ersetzt.
13·23	$Mg(Al, Fe)_2(Si, Ti)O_6$	
5·67	$Na_2Fe_2(Si, Ti)O_6$	

Die Mischungen VI bis VIII (inhomogen) entsprechen:

62 Molprozent	$Ca(Mg, Mn)Si_2O_6$	R_2O_3 bis 10% durch Ti_2O_3 ersetzt.
13	$CaFeSi_2O_6$	
17	$(Mg, Mn)(Al, Ti)_2SiO_6$	
6	$Na_2Ti_2SiO_6$	

Die erste Versuchsreihe behandelte zunächst das eigentümliche Farbverhalten der Titanaugite. Man stellte zunächst eine Reihe äquimolekularer Mischungen des zwei- und dreiwertigen Mangan- und Eisenoxyds mit TiO_2, beziehungsweise Ti_2O_3 dar und erhitzte dieselben ungefähr auf die Bildungstemperatur unserer Pyroxene, etwa 1000° Die Erhitzung geschah wieder im Stickstoffstrom. Von großem Interesse war hiebei die Frage, ob sich Fe_2O_3 mit Ti_2O_3 zu FeO und TiO_2 umsetzen und zu Ilmenit reagieren oder ob die beiden Oxyde bei hoher Temperatur isomorphe Mischungen zu liefern imstande sind. Die erste Frage ist schon von P. Ramdohr[1] diskutiert und als zumindest zweifelhaft bezeichnet worden. V. M. Goldschmidt[2] hält die Mischbarkeit der beiden Oxyde für möglich, was die Existenz der Titanmagnetite beweist, welche als Mischkrystalle von $FeFe_2O_4$ und $FeTi_2O_4$ aufgefaßt werden können. Nach V. M. Goldschmidt steht es z. B. außer Zweifel, daß der Titanmagnetit primär Titanverbindungen in Form des Titanats Fe_2TiO_4 sowohl als eines Titanits $FeTi_2O_4$ enthalten kann. Eine analoge Annahme kann aber auch für die Titanpyroxene gemacht werden.

Die Farbe der im N-Strom erhitzten Gemische war:

Tabelle IV.

Versuch	Stöchiometr. Verhältnis 1 1	FeO	Fe_2O_3	MnO	Mn_2O_3	TiO_2	Ti_2O_3	Farbe des Sinterproduktes[1]
1	$FeO.TiO_2$	47·27	—	—	—	52·73	—	17 blaugrün *c*
2	$Fe_2O_3.TiO_2$	—	66·44	—	—	33·56	—	2 zinnober *i*
3	$MnO.TiO_2$	—	—	48·04	—	51·96	—	2 zinnober *t*
4	$Mn_2O_3.TiO_2$[2]	—	—	—	66·33	33·67	—	17 blaugrün *a*
5	$FeO.Ti_2O_3$	33·26	—	—	—	—	66·74	22 violett *c* (Farbe der Titanaugite)
6	$Fe_2O_3.Ti_2O_3$	—	52·41	—	—	—	47·59	1 zinnober *c* (Farbe der Titanaugite)
7	$MnO.Ti_2O_3$	—	—	32·96	—	—	67·04	22 violett *a*
8	$Mn_2O_3.Ti_2O_3$	—	—	—	52·27		47·73	22 violett *d*

[1] Nach der internationalen Farbenskala von Radde.
[2] Aus Manganit wasserfrei berechnet; äußerst fein verrieben, ist die Farbe wie im Mineral Manganit braunrot. Sämtliche Produkte sind mikrokrystallinisch.

Der Nachweis, daß Titansesquioxyd bei hoher Temperatur neben FeO und Fe_2O_3 beständig ist, kann röntgenographisch erbracht werden. Herr Privatdozent Dr. F. Halla hatte die Freundlich-

[1] P. Ramdohr, Beobachtungen an Magnesit, Ilmenit, Eisenglanz usw. Festschrift zur 150 Jahrfeier der Bergakademie Clausthal, 1925.
[2] V. M. Goldschmidt, loc. cit., VII, 82, 1926.

keit, diese Untersuchung an den von uns hergestellten Präparaten im Physikalisch-chemischen Institut (Prof. E. Abel) der Technischen Hochschule in Wien vorzunehmen und teilt hierüber folgendes mit:

Präparat 5:

Nach Aussieben der Linien des Ausgangspräparates blieben eine Reihe von Linien, die, wie die beiliegende Tabelle zeigt, teils dem FeO, teils einer — den Auslöschungen nach zu schließen — mit kubisch-flächenzentriertem Translationsgitter krystallisierenden Substanz zuzuschreiben sind. Ihre Gitterkonstante beträgt nach beiliegender Tabelle $8 \cdot 47 \pm 0 \cdot 02$ Å; es hat sich also ein Spinell der Zusammensetzung $FeO.Ti_2O_3$ gebildet.

Nach der nahezu vollständigen Isomorphie von Fe_2O_3 und Ti_2O_3 ist zu erwarten, daß dem Spinell $FeO.Ti_2O_3$ dieselbe Kantenlänge des Elementarwürfels zukommt wie dem »Spinell« $FeO.Fe_2O_3$ (Magnetit). Da für letzteren tatsächlich $a = 8 \cdot 41$ Å,[1] so ist unserer Erwartung jedenfalls sehr genau entsprochen.

Macht man weiters die allerdings nur angenähert giltige Annahme, daß sich die Dichte der neuen Substanz aus der Dichte der beiden Komponenten FeO ($d = 5 \cdot 99$ nach Landolt-Börnstein-Roth, Physikal. chem. Tabellen, V. Aufl.) und Ti_2O_3 ($d = 4 \cdot 58$) nach der Mischungsregel berechnen läßt ($d = 4 \cdot 97$), so erhält man nach der Bragg'schen Beziehung die Anzahl der Molekeln pro Elementarwürfel

$$Z = 8 \cdot 5 \sim 8,$$

wie es bei Spinellen sein muß.

Präparat 5:

$FeO.Ti_2O_3$; Eisen-K-Strahlung.

Nach Aussieben der Ti_2O_3-Linien bleiben übrig:

Nr.	Int.	Θ	sin Θ gef.	sin Θ ber. für FeO[2]	Index	$\frac{\sin \Theta}{\sqrt{\Sigma h^2}}$
3	*s*	19°9'	0·328		(022)	0·116
4*a*	*ss*	21°45'	0·371		(113)	0·117
7	*m*	29°42'	0·495		(133)	$0 \cdot 113_8$
9*a*	*s*	36°27'	0·594		(115, 333)	$0 \cdot 114_2$
10	*st*	39°6'	0·631	0·634	(022) FeO	
11	*m*	42°57'	0·681		(135)	$0 \cdot 115_1$
12*a*	*s*	48°9'	0·745	0·742	(113) FeO	
13	*m*	50°	0·766	0·766	(222) FeO	
14	*s*	63°39'	0·896	0·897	(004) FeO	
16	*m*	70°24'	0·942		(446) (028)	$0 \cdot 114_2$
17	*m*	74°18'	0·963		(228) (066)	$0 \cdot 113_8$

Mittel . . $0 \cdot 1142 \pm 0 \cdot 0003$
$a = 8 \cdot 47 \pm 0 \cdot 02$ Å

Präparat 6:

Der weitaus größte Teil der Linien fällt mit den Linien des Ausgangspräparates zusammen. Daneben finden sich die Linien des Fe_2O_3, die I. Böhm und F. Ganter[3] bereits früher aufgenommen hatten. Es handelt sich demnach

---

[1] S. Holgerson, vgl. P. Ewald und C. Hermann, Strukturber. 1913 bis 1926.

[2] Nach der quadratischen Form $\sin \Theta = 0 \cdot 224 \sqrt{\Sigma h^2}$. ($a_{FeO} = 4 \cdot 31$ Å, für Fe_3O_4-hältiges FeO, P. Ewald und C. Hermann, Strukturber. 1923 bis 1926, Zeitschr. f. Krystallogr. *68*, 1928.

[3] I. Böhm und F. Ganter, Zeitschr. f. Krystall. *69*, 17, 1929.

in unserem Präparat 6 um eine isomorphe Mischung, oder zumindest um ein mechanisches Gemenge der beiden Oxyde, deren Linien bei der großen Ähnlichkeit der entsprechenden Gitterparameter von Fe_2O_3 und Ti_2O_3 innerhalb der Versuchsfehler mit denen von Fe_2O_3 zusammenfallen.

Von besonderem Interesse sind die beiden Präparate 5 und 6 auch deshalb, weil sie der Farbe der Titanpyroxene am nächsten kommen. Die entsprechenden Präparate 7 und 8 sind zu dunkel gefärbt, könnten aber ebensogut in Spuren den Farbenton der Titanpyroxene veranlassen. Aus der Zusammenstellung über die Farbe der Gemische in Tabelle IV geht ferner hervor, daß die beiden Präparate 1 und 4 als Farbagentien wohl kaum in Betracht kommen, hingegen können alle übrigen Mischungen (2, 3, 5, 6, 7 und 8) entweder allein oder in Kombination miteinander die Farbe veranlassen. Im allgemeinen zeigt sich hiebei, daß die Titanate (1 bis 4) stets heller gefärbt sind als die analog zusammengesetzten Titanite (5 bis 8). Ti_2O_3 besitzt eine metallisch violettrote Farbe, TiO_2 ist weiß gefärbt; erhitzt man die Gemische 1 bis 4 im Wasserstoffstrom, so nehmen sie allmählich den dunkleren Farbenton der Gemische 5 bis 8 an. Unter der Annahme nun, daß in den violett gefärbten Titanpyroxenen das Titan in beiden Oxydationsstufen vorliegt, müßte es gelingen, durch geeignete Behandlung von Dünnschliffpräparaten im Reduktionsstrom eine Intensitätsänderung der Farbe im obigen Sinne zu erzielen. Daß solche Farbänderungen experimentell an Mineralpräparaten möglich sind, zeigte A. Johnsen[1] an Sphenkrystallen, an welchen dieser Forscher eine reversible Oxydation und Reduktion des Eisens beobachtete.

Für die im nachstehenden beschriebenen Versuche wurden isolierte und von Kanadabalsam vollständig befreite, möglichst $\perp c$ und nach (010) orientierte Dünnschliffe folgender Vorkommen verwendet:

1. Titanaugit von Hundorf in Böhmen.
2. Jakuben
3. Kahler Berg, Eulau, Böhmen.
4. Bausenberg.
5. aus dem Laacher Trachyt.

Die Schliffe wurden nach den eingangs beschriebenen Methoden im elektrischen Röhrenofen in einem Schiffchen aus schwer schmelzbarer Magnesia zunächst im indifferenten Stickstoffstrom und in Parallelversuchen hiezu in einem vollständig trockenen Wasserstoff- und Wasserstoff-Titantetrachloridstrom durch 1 bis 5 Stunden erhitzt, wobei die Temperatur mittels eines Heräus'schen Reglers auf 600, 800 und 1000°±5° konstant gehalten und thermoelektrisch gemessen wurde. Nach Beendigung der Versuche wurden die Krystalle aus dem Ofen entfernt, in Kanadabalsam eingebettet und neuerdings unter dem Polarisationsmikroskop untersucht.

[1] A. Johnsen, N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal., Beil.-Bd. 48, 145, 1923.

Die Ergebnisse waren folgende:

Vor dem Erhitzen: 1. Der Titanaugit von Hundorf, den in liebenswürdiger Weise Herr Prof. E. Hibsch[1] zur Verfügung stellte, zeigte in allen Schnitten die bekannte rotviolette Farbe 22 zinnobergrau *l*, in den zwillingslamellierten Schnitten $\perp c$ deutlichen Pleochroismus β rötlichviolett, α hellgelblichrosa, sehr ausgeprägte Dispersion der Mittellinien und der Achse $B \rho > v$ sowie eine Auslöschung auf 010 $c\gamma$ 55° im stumpfen Winkel β, ferner Zonen- und Sanduhrstruktur. Der Titangehalt dieses Pyroxens, von Dr. E. Harbich kolorimetrisch bestimmt, war: 3·47% TiO_2.

2. Der Titanaugit aus dem Monchiquit von Jakuben Böhmen: Farbe 32 zinnobergrau *q*, optische Eigenschaften wie 1; $c\gamma$ 55° Der Titangehalt wurde zu 2·11% TiO_2 bestimmt.

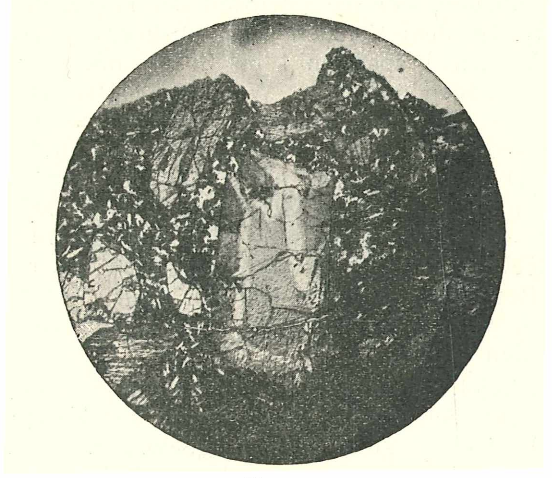


Fig. 2.
Natürlicher Titanaugit von Kahler Berg, Eulau nach H. Michel. Vergr. = 60×N

3. Die Titanaugite von Kahler Berg, Eulau, von H. Michel beschrieben, besaßen zumeist eine vom Kern zur Hülle wachsende Auslöschungsschiefe von 45° bis 56° in Schnitten, die eine allmähliche Zunahme der Farbe von schwach grün zu rötlichviolett »22 zinnobergrau *o*« in der Hülle erkennen ließen. In diesen Präparaten werden die einzelnen Zonen nach außen zu immer titanreicher, wobei die Färbung, sowie die Licht- und Doppelbrechung zunehmen. Anwachspyramiden nach Prisma und Pyramide sind ausgebildet. Pleochroismus ganz schwach.

Die Anwachskegel nach den Prismen, beziehungsweise nach den Pyramidenflächen, lassen beträchtliche Farbenunterschiede er-

[1] J. E. Hibsch, Erläuterungen zur geologischen Übersichtskarte des böhmischen Mittelgebirges usw., 93, Tetschen 1926, und Tscherm. Min.-petr. Mitt. XIX, 65, 1900.

kennen. Die ersteren sind auch hier zumeist dunkler gefärbt als die nach den Pyramidenflächen, wobei wie früher angegeben, die Auslöschungsschiefe und die Lichtbrechung in den Prismenflächen größer sind als in den Pyramidenflächen. Der Titangehalt wurde zu $2 \cdot 14^0/_0$ TiO_2 bestimmt.

4. Die Titanpyroxene von Bausenberg und aus dem Laacher Trachyt, die in freundlicher Weise Herr Geheimrat R. Brauns übersandte, enthielten $2 \cdot 78$ und $2 \cdot 91^0/_0$ TiO_2. Sie verhielten sich optisch durchaus wie basaltische Augite. Ihre Farbe war hellgelblichgrün (10 gelbgrün *q*), Pleochroismus war nicht bemerkbar, $c\gamma$ $46 \cdot 5°$ und $2E$ annähernd 86°

Bei ein- bis zweistündigem Erhitzen im indifferenten Stickstoffstrom blieben die optischen Eigenschaften der Präparate im wesentlichen erhalten, nur die Intensität der Farbe, des Pleochroismus und die vor dem Versuch sehr ausgeprägte Dispersion der Mittellinie γ in den Präparaten 1 bis 3 hat mit steigender Temperatur sichtbar abgenommen. Im Wasserstofftitantetrachloridstrom erhitzt, schlägt sich zunächst metallisches Titan auf den Schliffflächen nieder, erhitzt man aber weiter in reinem Wasserstoff, so wird dieser Metallbeschlag wieder entfernt und nach einiger Zeit kommt die ursprüngliche Schliffarbe wieder zum Vorschein. Die Präparate 1 bis 3 zeigen nun eine deutliche Vertiefung ihres violetten Farbentones nach der Farbe des reinen Sesquioxydes zu. Besonders deutlich werden diese Veränderungen an den Präparaten von Kahler Berg, Eulau, wo sie genauer beschrieben werden mögen.

Die rötlichviolette Farbe der Hüllpyroxene hat sich wesentlich verstärkt und setzt sich nun bis in das Innere des Kernpyroxens fort, die grünen Schichten sind farblos geworden, wobei die Auslöschungsschiefen eine geringe, aber deutliche Zunahme zeigen, die Zunahme kann bis einige Grade betragen und ist für den Kern größer als die Hülle. Bisectricendispersion und Achsendispersion erscheinen schärfer ausgeprägt als vor dem Versuch. Der Sinn der Dispersionen der Mittellinie γ $c\gamma\rho < c\gamma v$ und der Achse $B\rho > v(\gamma)$ war vor und nach dem Erhitzen im Gasgemisch derselbe. Der schwache Pleochroismus γ rötlichviolett, β wenig lichter, ist auch nach dem Erhitzen erhalten geblieben. Die Reduktion bei hoher Temperatur ergab einen Farbenton 32 zinnobergrau *f* gegenüber 22 zinnobergrau *o* in der ursprünglichen Probe.

Die grün gefärbten Augite von Bausenberg und aus dem Laacher Trachyt zeigen keine wesentliche Farbänderung, außer daß der Farbenton auch hier einen Stich ins Bräunliche erhielt.

Aus diesen Versuchsergebnissen kann der Schluß gezogen werden, daß Titanaugite das Metall Titan offenbar in beiden Oxydationsstufen führen, und daß durch Reduktion eines Teiles des vorhandenen Titandioxyds zu Sesquioxyd und Diffusion eine Vertiefung der violetten Eigenfarbe statthat, wobei die von

E. A. Wülfing[1] vermutete Zunahme der Dispersion der Mittellinien mit Zunahme des Sesquioxydgehaltes zu Recht besteht.

Bei einer Erhitzung über 1100° geht der violette Farbenton und der Pleochroismus rasch verloren und die optischen Eigenschaften nähern sich nun denen basaltischer Augite (Laacher Trachyt, Bausenberg), wobei die Auslöschungsschiefe $c\gamma$ wieder kleiner wird.

Die zweite Versuchsreihe betraf die Synthese der künstlichen Titanaugite nach der in den Tabellen I bis III gegebenen Zusammensetzung (Rubrik *A*, *B* und *C*): Die künstlichen Titanpyroxene krystallisieren auch bei hohem Titangehalt ähnlich wie Diopsid mit merkbarer Krystallisationsgeschwindigkeit. Die Krystallisationstemperatur ist je nach dem Eisengehalt 1000 bis 1100° (Sauerstofftension H_2O_3 1150° : 0·5 *mm*).

Bei einer Krystallisationsdauer von nicht mehr als 10 bis 12 Stunden verbleibt jedoch ein Teil der Schmelze glasig. Es war daher zunächst die Frage zu beantworten, ob die Auskrystallisationen tatsächlich Titan in jenen Mengen enthielten, wie sie in unseren Tabellen verzeichnet sind.

Da es sich zum Teil um mit Glas durchsetzte Gemische handelte — besonders an den Tiegelrändern und am Tiegelboden hatte sich ein offenbar durch Titan und Eisen gelbbraun gefärbtes Glas ausgeschieden — so bestand immerhin die Möglichkeit, daß ein Teil des Titans aus dem krystallinen Anteil in das Glas gewandert wäre und sehr viel Ti-ärmere, beziehungsweise Ti-freie Pyroxene auskrystallisiert wären als der ursprünglichen Zusammensetzung entsprach.

Zur Trennung des Glases von den Krystallisationsprodukten benützte man vorteilhaft die F. v. Wolff'sche Zentrifugeneinrichtung,[2] indem man das feinst zerriebene Pulver mittels Acetylentetrabromid ($D = 3$) mehrmals in der Zentrifuge trennte. Da die Dichte der Titanpyroxene sowohl als der später zu erwähnenden Melanite und Olivine noch über 3 liegt, so gelang durch mehrmalige Wiederholung obiger Operation in der Zentrifuge wenigstens eine Trennung von dem Hauptglasanteil.

Nach dem Beispiel von J. Morozewicz[3] wurde ferner der so gewonnene krystallisierte Anteil soweit als möglich chemisch mit Hilfe von Schwefelflußsäure zu isolieren versucht, indem man das Gemenge weiter auf dem Wasserbad erhitzte, mittels heißer, starker Natronlauge die Kieselsäure entfernte und mit Wasser nachwusch, bis unter dem Mikroskop ein glasfreies Mineralpulver resultierte, das man kolorimetrisch auf TiO_2 prüfte. Einige Glasbeimengung schadete hiebei nicht, wenn dieselbe nicht mehr als 1 bis 2% betrug. 0·5 *g* der so gereinigten Krystallmasse wurden nach dem Trocknen bei 110° aufgeschlossen, das Kieselsäurefiltrat auf 500, beziehungsweise 1000 cm^3 aufgefüllt, mit H_2O_2 zu Peroxyd oxydiert und nach

[1] E. A. Wülfing, Tscherm. Min.-petr. Mitt., XV, 29, 1896.

[2] F. v. Wolff, Zeitschr. f. Krystall., 66. Bd., Heft 3 und 4, und Fortschr. Min., Kryst. und Petrogr., XII. Bd., 181 ff., 1927.

[3] J. Morozewicz, Tscherm. Min.-petr. Mitt., XVIII, 34, 1899.

der Gleichung
$$x = \frac{500\,(1000).0\cdot 001}{10+a}$$
kolorimetriert, wobei a die jeweils zugesetzte Wassermenge und 0·001 der Grammgehalt an TiO_2 in der Vergleichslösung bedeutete.

Die Zahlen waren folgende:

Tabelle V.

	a	Gef. $g\,TiO_2 . 10^4$	% TiO_2	
I	18·25	177	3·54% statt 3·57%	im krystallinen Anteil
II	12·03	227	4·54 » 4·57	im krystallinen Anteil
III	18·57	175	3·50 3·54	im krystallinen Anteil
IV	21·85	157	3·14 = 3·14	im krystallinen Anteil
V	8·48[1]	541	10·82 statt 9·83	im krystallinen Anteil
			In den Präparaten VI bis VIII mußte wegen der allzu reichlichen Spinellbildung von der Titanbestimmung abgesehen werden.	

[1] Auf 1000 cm^3 aufgefüllt.

Eine Anreicherung des Titans im Glas hatte also nicht stattgehabt, sondern das Titan war offenbar gleichmäßig verteilt im krystallinen und glasigen Anteil. Nur im Präparat V enthielt der krystalline Anteil um etwa 1% mehr TiO_2 als das Glas.

In den auskrystallisierten Schmelzproben der »Synthesen« I bis IV[1] *B* und *C* bestimmte man weiter, wie in der Einleitung auf p. 375 angegeben, durch Aufschluß von je 1 *g* mit konzentrierter Schwefelflußsäure (40%, pro analysi E. Merck) in CO_2-Atmosphäre[2] den durch das jeweilige niedere Titanoxyd ausreduzierten FeO-Gehalt durch Titration mit 100 norm. Kaliumpermanganatlösung (1 cm^3 = = 0·000558 *g* Fe) und errechnete daraus den Gehalt an Ti_2O_3.

Folgende Zahlen wurden ermittelt:

Tabelle VI.

	B			*C*	
Pyroxen	*g* FeO durch Titration	äquiv. *g* $Ti_2O_3.100$	äquiv. $2\,Ti_2O_3 . 3\,TiO_2$	*g* FeO durch Titration	äquiv. *g* $Ti_2O_3 . 100$
I	0·0166	1·662	3·04% statt 3·45%	0·0300	3·01% statt 3·30%
II	0·0224	2·246	4·11 4·38	0·0397	3·98 4·19
III	0·0162	1·625	2·97 3·43	0·0296	2·97 3·28
IV	0·0159	1·590	2·91 3·01	0·0276	2·77 2·87

[1] Der Pyroxen V der Tabelle III enthält nur TiO_2.

[2] CO_2 aus der Bombe enthielt immer noch Sauerstoff, daher wurde ein Kipp'scher Apparat benützt.

Diese durch Titration gefundenen Zahlen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß stets ein kleiner Teil des zugesetzten Titansesquioxyds zu Titansäure oxydierte, recht gut mit den theoretischen überein. Fe_2O_3 und Ti_2O_3 setzen sich demnach in einer Pyroxenschmelze in indifferenter Atmosphäre nicht zu Ilmenit um; dieses Mineral ist im Dünnschliff an den opaken, schwarzen und oft zerhackten Formen leicht kenntlich und fehlte unseren Auskrystallisationen gänzlich.

Was nun die morphologische Charakteristik unserer künstlichen Auskrystallisationen betrifft, so zeigen sich unabhängig von der Oxydationsstufe, in der das Titan auftritt, bei geringem Titangehalt die gedrungenen Formen der basaltischen Augite, während jene Augite mit 10% TiO_2, beziehungsweise Ti_2O_3 mehr schlanksäulenartige Form annehmen.

Die künstlichen Kryställchen im Durchschnitt etwa 0·5 bis 0·8 *mm* lang und 0·02 bis 0·06 *mm* breit, zeigen nicht nur die für Augit charakteristischen Durchschnitte $\perp c$, sondern auch solche nach den beiden Endflächen. Viel häufiger sind sie in schmalen und rektangulären Leisten nach 100 ausgebildet. Die an natürlichen Titanaugiten so häufige Zwillingsbildung fehlt den künstlichen Bildungen nahezu vollkommen. In Schnitten $\perp c$ ist deutliche Spaltbarkeit nach dem Prisma zu beobachten. Mit steigendem Titangehalt kann auch an den synthetischen Pyroxenen Zonenbau festgestellt werden, derart, daß die Pyroxene mit nur 3 bis 4% TiO_2, beziehungsweise Ti_2O_3 einen ganz schmalen Randsaum von durchschnittlich 10 bis 12 μ erkennen lassen, während die titanreicheren sehr scharfe Zonenbildung, mitunter auch bis drei Zonen mit deutlich unterscheidbarer, von innen nach außen steigender Lichtbrechung und wachsender Auslöschungsschiefe $c\gamma$ besitzen. Bisweilen gehen diese Zonen ohne scharfen Übergang ineinander über, wobei sich die bekannte undulöse Auslöschung zeigt (Fig. 1 bis 3, Taf. I und II). Die einzelnen Zonen besitzen krystallographisch gleiche Orientierung; Korrosion der Krystalle ist nur am Außensaum gegen die Glasgrundmasse zu beobachten. Wie bei den natürlichen Augiten bildete sich auch hier um einen magnesiareicheren Kern eine eisenreichere und damit titanreichere Hüllsubstanz aus.

Steigt der Titangehalt bis auf 10% TiO_2, so bilden sich röhrenförmige Krystalle aus, ganz ähnlich wie sie W. Eitel[1] bei seinen synthetischen Karbonatapatiten beobachtet hat.

Sanduhrstruktur, die für die natürlichen Vorkommen so charakteristisch ist, konnte an unseren synthetischen Produkten nicht festgestellt werden. Vermutlich sind sie zu alkaliarm oder die Abkühlung war zu rasch, als daß sich Anwachspyramiden, die nach Prismen- und Pyramidenflächen chemisch verschiedene Substanz ablagern, ausbildeten. Nur in jenen Präparaten, welche einige Molprozente Alkalisilikat (Präparat III bis VI) enthielten, sind Krystalle

[1] W. Eitel, Schrift. d. Königsberger Gelehrt. Gesellsch., naturw. Kl., *1*, 4, 1924.

mit geringer Sektorenbildung zur Ausscheidung gekommen, und die besondere Größe der Krystalle in diesen Schliffen läßt den Schluß zu, daß alkalireiche Magmen infolge ihrer größeren Dünnflüssigkeit und geringeren Viskosität die Bildung von Anwachspyramiden begünstigen.

Die optische Untersuchung erfolgte zweckmäßig nach den für synthetische Produkte von F. E. Wright[1] ausgearbeiteten Methoden. Die Ermittlung der Lichtbrechung erfolgte nach der Einbettungsmethode in Gemischen von α-Monobromnaphthalin und Jodmethylen. Es wurden sowohl Dünnschliffe als auch Pulverpräparate benützt.

Die optischen Eigenschaften unserer synthetischen Augite betreffend, zeigen nur die manganhältigen, sehr titanreichen Krystalle (VI bis VIII) im Dünnschliffpräparat einen schwach zitronengelben Farbenton und zwar ohne Pleochroismus, alle übrigen sind auch bei hohem Titangehalt völlig farblos, gleichgültig, in welcher Oxydationsstufe das Titan vorliegt. Diese Beobachtung an künstlichen Pyroxenen läßt die Vermutung gerechtfertigt erscheinen, daß die erforderliche hohe Versuchstemperatur der Ausbildung dieser besonderen optischen Eigenschaften der synthetischen Titanpyroxene hinderlich ist, und daß Farbe und Pleochroismus an Temperaturen noch unter 1000° gebunden sind. Auch in sehr vielen natürlichen Titanpyroxenen ist Farbe und Pleochroismus häufig nur randlich ausgebildet, während die bei höherer Temperatur gebildeten Kernpartien grün oder farblos sind. Möglicherweise enthalten die violett gefärbten Titanpyroxene aber auch Vanadin oder eine seltene Erde, die in Verbindung mit dem Titan den so charakteristischen Farbenton verleiht.

Nach O. Weigel[2] führen gefärbte Minerale eine ganze Reihe von Stoffen, deren chemischer Nachweis keine Antwort auf die Frage gibt, welcher Fremdstoff die Färbung bedingt; auch ist der die Färbung bedingende Fremdstoff oft in so geringer Menge vorhanden, daß ein chemischer oder selbst ein spektralanalytischer Nachweis ausgeschlossen ist.

Falls nun, wie es den Anschein hat, eine isomorphe Mischung von Ti_2O_3 mit Fe_2O_3, beziehungsweise Mn_2O_3 die rote Farbe der Titanaugite verursacht, könnte ebenso, wie dies O. Weigel für den rotgefärbten Spinell angenommen hat, die Farbe durch eine Deformation der Elektronenhüllen des Titanoxyds hervorgerufen sein. Die Farblosigkeit der synthetischen und gewisser natürlicher Titanpyroxene wäre dann so zu erklären, daß bei hoher Temperatur diese Deformation der Elektronenhüllen zurückgeht.

---

[1] F. E. Wright, Zeitschr. f. anorg. Chem., *71*, 47, 1911.

[2] O. Weigel und G. Habich, N. Jahrb. f. Min., Geol. Pal., Beil.-Band 57, A, 1—56 u. 489. 1927.

In den Kunstprodukten steigt ausnahmslos die Lichtbrechung mit dem Titangehalt. Die synthetischen Pyroxene mit etwa 10% Titanoxyd haben die höchste Lichtbrechung, nach der Immersionsmethode in dem Merwin'schen Schmelzgemisch 3 Teile $Sb J_3$. 1 Teil $As J_3$-Piperin konnte $n \gamma'$ im Na-Licht zu etwa 1·805 gemessen werden. Die Lichtbrechung ist also noch höher als Bariumquecksilberjodid (n zirka 1·77). Die künstlichen Pyroxene mit 3 bis 4% Titanoxyd (TiO_2, beziehungsweise Ti_2O_3) und einem Bruttoeisengehalt von 5 bis 7% zeigen eine mittlere Lichtbrechung von etwa 1·740, also etwa von Jodmethylen und können demnach mit guter Übereinstimmung in die von W. Kunitz[1] konstruierte Kurve eingereiht werden.

Bei annähernd gleicher Schliffdicke scheint auch die Doppelbrechung mit dem Titangehalt steigend. Die Auslöschungsschiefen $c\gamma$ in Schnitten $\perp \beta$ steigen von etwa 58° bis zu etwa 69° in jenen Präparaten mit 10% Titanoxyd und sind unabhängig von der Wertigkeit des Metalles. Die Differenzen der Auslöschungswerte innerhalb eines und desselben Pyroxens sind hingegen offenbar infolge der sehr schmalen Zonenbildung höchstens 2 bis 3°

Rekurrenzen in der Ausscheidung, wie sie M. Stark[2] an den Titanaugiten vom Hauynophyr vom Keilberg beschreibt, derart, daß auf einen Kern mit $c\gamma$ 58° eine Schale mit geringerem $c\gamma$ 51° und hierauf neuerlich eine Schale mit $c\gamma$ 55° folgt, wurden unter den synthetischen Präparaten nicht beobachtet; immer ist der Kern durch eine geringere Auslöschungsschiefe charakterisiert als die Hülle, wobei die letztere eine sehr deutlich höhere Lichtbrechung besitzt. Häufig sind die künstlichen Titanpyroxene mit Grundsubstanz erfüllt, die sich bei näherer Untersuchung als basaltischer Augit mit kleinerer Auslöschungsschiefe, bis etwa 48°, erweist.

Sehr charakteristisch ist für unsere synthetischen Titanpyroxene auch die außerordentlich entwickelte Dispersion der Mittellinien und der Doppelbrechung; sie ist merkbar größer bei jenen Pyroxenen, die bei gleichem Eisengehalt einen höheren Titansesquioxydgehalt führen und scheint direkt abhängig von dem letzteren. Schnitte der Präparate mit dem höchsten Titanoxydgehalt löschen im weißen Licht überhaupt nicht mehr aus und beim Drehen in die Dunkelstellung geht die violettblaue Farbe in eine braune über, ganz so wie bei vielen natürlichen Titanpyroxenen. Die Ti-reichsten Präparate zeigen durchaus anomale Interferenzfarben. Die Dispersion der Achse B in Schnitten annähernd senkrecht c ist deutlich $\rho > v$ (Hyperbel auf der konvexen Seite rot, auf der konkaven blau). Die farbige Umsäumung der Isogyren nimmt mit dem Titangehalt zu. Schnitte senkrecht zur ersten Mittellinie besitzen als Interferenzfarbe einen purpurvioletten Farbenton.

---

[1] Nicht veröffentlicht, siehe p. 371.
[2] M. Stark, Lotos 72, Prag 1924.

Messungen der Doppelbrechung sowie der für Augite so charakteristischen Achsenwinkel ließen sich infolge der meist langleistenförmigen Ausbildung unserer Krystalle leider nicht durchführen; aus der Hyperbelkrümmung konnte in den Ti-reichsten Pyroxenen auf einen Winkel 2 *V* von ungefähr 40° geschlossen werden.

2. Die Synthese der Titanmelanite.

Die Melanite (Schorlomit, Jiwaarit) gehören der Granatgruppe an und sind sämtlich durch ihren hohen Titangehalt (bis 25%) ausgezeichnet. Bei den Melaniten zeigt es sich besonders klar, daß es fast ganz unmöglich ist, das gesamte aus der Analyse gefundene Titan ausschließlich in vierwertiger Form zu verrechnen, ein Teil des Titans muß vielmehr fast stets als Sesquioxyd im Molekül untergebracht werden.

Verrechnet man, wie dies im folgenden an mehreren Beispielen (Melanite von Magnet Cove, Arkansas[1] (I bis III), und Jiwaara,[2] Finnland geschehen ist, die Titansäure wie in der Gesteinsanalyse normal als die Kieselsäure vertretend, so ergibt sich eine ganz unmögliche Mineralzusammensetzung, etwa im Durchschnitt $4\,RO.R_2O_3.5\,SiO_2$, beziehungsweise $3\,RO.R_2O_3\;4\cdot45\,RO_2$. Auch die neuerdings von H. S. Washington[3] publizierte Analyse des Melanit aus dem Italit von Rocca[4] mit einem Titansäuregehalt von 18·21% ergibt nicht die Granatformel, sondern das molare Verhältnis $2\cdot34\,RO.R_2O_3.2\cdot66\,RO_2$. Nimmt man hingegen dem Granattypus entsprechend soviel Molekeln Titansäure als Sesquioxyd in Anspruch, daß das Verhältnis $RO:R_2O_3 = 3:1$ wird, so entspricht die RO_2-Zahl befriedigend dem für Granat aufgestellten Formeltyp, nämlich $3\,RO.R_2O_3.3\,RO_2$.

Die Berechnung siehe Tabelle VII.

Den hier geschilderten Umständen entsprechend haben M. Piners,[5] J. Uhlig[6] u. a. bei der Berechnung ihrer Granatanalysen das Titan II- und III-wertig angenommen; freilich geschah dies unter der stillschweigenden Voraussetzung, daß die Melanite ursprünglich kein zweiwertiges Eisen enthielten. Alles in der Analyse bestimmte zweiwertige Eisen sollte vielmehr ausschließlich durch Reduktion von Fe_2O_3 durch Ti_2O_3 während des Aufschlusses entstanden sein und wurde daher bei der Formelberechnung auf Sesquioxyd umgerechnet dem Ti_2O_3 zugeschlagen.

---

1 Analysiert von M. R. Whitney; siehe hiezu die Zusammenstellung in C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, II, 2, 904, 1917.

2 W. Ramsay und H. Berghell, Geol. För. Förh., *13*, 305, 1891.

3 H. S. Washington, Am. Journ. of sci., vol. 50. 33, 1920.

4 Die Analyse des Melanit von Rocca ist: SiO_2 29·36%, TiO_2 18·21%, Fe_2O_3 22·70%, Al_2O_3 1·72%, MnO 1·18%, CaO 26·36%, MgO 0·46%, 99·99%.

5 M. Piners, Zeitschr. f. Kryst., *22*, 492, 1894.

6 J. Uhlig, Inaug.-Diss., Bonn, 1910.

Tabelle VII.

		A. Gew. %	Mol-quot. 10^4	Mol %	*B*. Gew. % $TiO_2 : Ti_2O_3$	Mol-quot. 10^4	Mol %	Molare Zusammensetzung
I.	SiO_2	26·09	4327	30·81	26·09	4327	32·35	Aus I, *A* berechnet: $4·59\ RO . R_2O_3 . 5·56\ RO_2$. Aus I, *B*: $3\ RO . R_2O_3 . 2·92\ RO_2$. Manko 0·90 Gew. % SiO_2; zur Summe 98·78% addiert ergibt sich 99·68%.
	TiO_2	**21·34**	**2664**	**18·97**	**10·58**	**1321**	**9·88**	
	Ti_2O_3	—	—	—	**9·69**	**672**	**5·03**	
	Fe_2O_3	20·11	1259	8·97	20·11	1259	9·42	
	FeO	1·57	218	1·55	1·57	218	1·63	
	CaO	29·38	5238	37·30	29·38	5238	39·17	
	MgO	1·36	337	2·40	1·36	337	2·52	
	Summe..	99·85	14043	100·00	98·78	13372	100·00	
II.	SiO_2	26·36	4371	30·72	26·36	4371	31·96	Aus II, *A*: $4·20\ RO . R_2O_3 . 5·12\ RO_2$. Aus II, *B*: $3\ RO . R_2O_3 . 3·09\ RO_2$. Überschuß 1·10 Gew. % SiO_2, von der Summe 101·01% abgezogen ergibt sich 99·91%.
	TiO_2	**21·56**	**2691**	**18·91**	**12·73**	**1589**	**11·62**	
	Ti_2O_3		—	—	**7·95**	**551**	**4·03**	
	Fe_2O_3	22·00	1378	9·69	22·00	1378	10·07	
	FeO	—	—	—	—	—	—	
	CaO	30·72	5477	38·50	30·72	5477	40·05	
	MgO	1·25	310	2·18	1·25	310	2·27	
	Summe..	101·89	14227	100·00	101·01	13676	100·00	
III.	SiO_2	26·10	4328	31·22	26·10	4328	32·37	Aus III, *A*: $4·08\ RO . R_2O_3 . 5·02\ RO_2$. Aus III, *B*: $3\ RO . R_2O_3 . 3·16\ RO_2$. Manko zirka 1·50 Gew. % R_2O_3, zur Summe 98·59% addiert ergibt sich 100·09.
	TiO_2	**20·52**	**2561**	**18·48**	**12·63**	**1577**	**11·79**	
	Ti_2O_3	—	—	—	**7·09**	**492**	**3·68**	
	Fe_2O_3	21·95	1374	9·91	21·95	1374	10·28	
	FeO	—	—	—	—	—	—	
	CaO	29·35	5232	37·74	29·35	5232	39·13	
	MgO	1·47	367	2·65	1·47	367	2·75	
	Summe..	99·39	13862	100·00	98·59	13370	100·00	

Im folgenden wurde nun die Synthese einiger Ti_2O_3-führender Melanite nach den in Tab. VII unter *B* angeführten Analysenzahlen versucht. Die maximale Menge TiO_2 betrug 12·63% und 7·09% Ti_2O_3, wobei sich zeigte, daß die Titansäure die Melanitbildung im allgemeinen begünstigt.

Die Granatsynthese ist nicht einfach und über die Herstellung dieses Gliedes der komplexen Silikate finden sich in der Literatur mannigfache Widersprüche.[1] Melanit und Spessartin sind vielleicht die einzigen Granaten, die sich aus dem trockenen Schmelzfluß bei Atmosphärendruck als Krystalle auszuscheiden vermögen und daher als Produkte einfacher magmatischer Erstarrung angesehen werden können, doch konnte im vorliegenden Falle nach den von F. Fouqué, Michel Lévy sowie L. Michel[2] angegebenen Methoden kein Granat erhalten werden.

E. S. Sheperd, G. A. Rankin und F. E. Wright[3] erhielten, als sie zur Synthese im $CaO—Al_2O_3—SiO_2$-System $AlCl_3$ an Stelle von Al_2O_3 benützten, als zufällige Bildung Großular, welcher ansonsten in diesem Dreistoffsystem, wenigstens bei Atmosphärendruck, fehlt. Es scheint aber fraglich, ob die von ihnen erhaltenen Krystalle wirklich dieses Mineral waren. Nähere Angaben fehlen.

Die Granatgruppe ist bekanntlich ein Musterbeispiel für inkongruentes Schmelzen[4]; noch vor dem Schmelzen oder beim Umschmelzen des Minerals zerfällt die ursprünglich einheitliche Verbindung in Eisenglanz, Pyroxen, Anorthit oder ein Mineral der Melilithgruppe; eine Synthese eines der Glieder der Granatgruppe ist wohl nur mit Hilfe entweder von Lösungsmitteln oder Flußmitteln möglich, welche als Mineralisatoren wirken.

Wenn 3 RO (CaO, FeO, MgO usw.), R_2O_3 (Al_2O_3, Fe_2O_3 usw.) und 3 SiO_2, beziehungsweise 3 TiO_2 im Schmelzfluß aufeinander reagieren, so setzen sie sich nicht restlos zu Granat um, sondern es bilden sich solche Verbindungen, welche bei der betreffenden Temperatur stabiler sind, wobei sich bei hoher Temperatur und Atm. Druck das Gleichgewicht nach der Seite der einfacher gebauten Molekel verschiebt, d. h. bei mangelndem Druck kommt es im allgemeinen nicht zur Granatbildung; wenigstens für Melanit kann der Druck durch Anwendung von Mineralisatoren ersetzt werden, wenn auch innerhalb des Zeitraumes, der für die Synthese zur Verfügung steht, das Endprodukt, wie die Dünnschliffuntersuchung zeigt, nur in kleinen Mengen gebildet wird. Ohne Anwendung eines Mineralisators kommt es aber auch bei Melanit nicht zur Auskrystallisation des gewünschten Minerals.

J. Morozewicz hat sich gegen den Ausdruck »Mineralisator« gewendet, doch möchte der Verfasser denselben beibehalten, und zwar mit folgender Definition:

---

1 Siehe hiezu die Zusammenstellung in C. Doelter, Mineralchemie, II, 904, 1917.

2 L. Michel, Bull. Soc. Min. Fr., *15*, 254, 1892.

3 E. S. Sheperd und Mitarbeiter, Zeitschr. f. anorg. Chemie, *68*, 384, 1910.

4 W. Eitel, Grundlagen der phys. chem. Petrographie, 294, 1923.

»Mineralisatoren« können ähnlich wie die »Katalysatoren chemischer Prozesse« als Substanzen aufgefaßt werden, die ohne sich selbst zu verändern, reaktionsträge Molekeln infolge vorübergehender Anlagerung zu chemischem Umsatz befähigen, indem sie in spezifischer Weise reaktionshemmende Bildungen lockern. Sie unterscheiden sich aber von den Katalysatoren dadurch, daß sie zum Teil wenigstens in das synthetische Produkt selbst eintreten, wodurch eine Verschiebung des Gleichgewichtes

$$3\,RO.R_2O_3 + 3\,SiO_2 \rightleftarrows 3\,RO.R_2O_3.3\,SiO_2$$

nach der Granatseite zu erfolgen kann.

Die theoretische Grundlage hiefür scheint dem Verfasser auch hier das Massenwirkungsgesetz zu sein. In Analogie mit der Abscheidung des Carnallits aus einer $MgCl_2$-reichen Lauge könnte man auch für die Synthese des Melanits das obige Gesetz heranziehen, indem man durch Vergrößerung der Konzentration einer der Teilkomponenten, z. B. des $AlCl_3$, $CaCl_2$ oder NaCl die Übersättigung der Schmelze so weit erhöht, daß Granat auszukrystallisieren beginnt.

Ihre Anlagerung an die das betreffende Mineral aufbauenden Molekel kann am besten vom Standpunkte der Koordinationstheorie gedeutet werden. Bei genügend langem Erhitzen der Schmelzen entweichen die flüchtigen Stoffe aus denselben, wobei nur geringe Reste von meist weniger als 1% im Krystallisationsprodukt verbleiben.

Es handelt sich also darum, solche Salze als Mineralisatoren zu wählen, die möglichst während der Reaktion wieder austreten oder durch Lösen entfernt werden können und das sind insbesondere die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden.

Auch A. Gorgeu[1] und C. Doelter[2] benützten Chloride als Lösungsmittel im Überschuß als sie versuchten Grossular herzustellen.

Weniger geeignet sind die Fluoride, weil sie, wohl weniger beweglich als die Chloride, in unserem Falle das Calzium im Schmelzfluß als Flußspat binden und der Granatbildung entziehen.[3]

Im Anschluß an das von J. Uhlig aufgestellte Molekel $3\,Na_2O.Al_2O_3.3\,SiO_2$ in den Melaniten vom Laacher See mußte insbesondere an Alkalichloridschmelzen gedacht werden. Bei entsprechendem Überschuß hievon ginge etwas Alkali in den Granat und erhöhte dessen Krystallisationsvermögen; als ein häufiger Bestandteil alkalireicher Ergußgesteine wäre eine solche Alkaliaufnahme in den synthetischen Melanit durchaus möglich.

An Stelle von H_2O wurde daher versucht, NaCl als flüchtige Komponente zu benützen. Da Natriumchlorid bei 800° schmilzt, bei hoher Temperatur aber ebenso rasch verdampft und den »trockenen« Schmelzfluß außerordentlich leichtbeweglich und flüssig macht, so

---

1 A. Gorgeu, C. R. *97*, 1303, 1893.

2 C. Doelter, loc. cit., 891.

3 Siehe hiezu auch: H. F. Krause, Fluoride in Gläsern und Emails. Keram. Rundschau, *17*, 4, 1927.

eignet es sich tatsächlich vorzüglich an Stelle von H_2O als »Mineralisator«. In den verhältnismäßig hohen Temperaturen entsprechenden Fumarolengasen sind die NaCl-Dämpfe jene, welche zuerst erlöschen. Daher eignet sich NaCl besser als etwa $FeCl_3$ oder B_2O_3, die, falls kein Druck angewendet wird, als Mineralisatoren immer glasige Schmelzprodukte liefern, da sie bis 300° flüssig bleiben. Indem sich das Natriumchlorid bei hoher Temperatur — etwa wie CO in Eisenschmelzen — zum Teil in der Silikatschmelze unter Komplexbildung auflöst, besorgt es die Aneinanderlagerung der Molekel im Mischungsverhältnisse, annähernd 3 : 1 : 3, wodurch der inkongruente Zerfall unseres Minerals wenigstens zum Teil verhindert wird.

L. Michel[1] verzeichnete als Krystallisationstemperatur der Melanite 1200° Unsere Versuche ergaben, daß bei dieser Temperatur immer Zerfall eintritt und die Melanitbildung noch wesentlich unter 1000° vor sich geht. Mittels Temperaturmessung durch Thermoelemente wurde festgestellt, daß die Melanitbildung in einer Temperaturzone von nur 800 bis 900° erfolgt, wenn für einen genügenden Überschuß an Schmelzmittel gesorgt wird. Die an und für sich hohe Schmelztemperatur der Granatrohmischung wird durch Natriumchlorid also wesentlich herabgedrückt.

In den durch langsame Auskrystallisation nach dem angegebenen Verfahren erhaltenen Schmelzen erhielt man nur in jenen Präparaten, und auch hier nur sporadisch, Melanit, welche in einem Überschuß von NaCl durch 20 bis 24 Stunden bis zur Dünnflüssigkeit erhitzt wurden. Durch Rühren wurde dafür gesorgt, daß die Silikatmasse in der leicht flüssigen NaCl-Schmelze sich nicht einfach zu Boden setzte, sondern in dem Lösungsmittel suspendiert verblieb, wobei die ständige Bedeckung mit NaCl auch die Oxydation des Ti-Sesquioxyds verhinderte. Nach gründlichem Auswaschen des Schmelzkuchens mit Wasser bis zur Entfernung des Cl, gab derselbe nach erfolgtem Sodaaufschluß noch eine deutliche Cl-Reaktion; ein Teil des Chlornatriums hatte sich also offenbar koordinativ an die Silikatmasse angelagert, wie dies in erhöhtem Maße W. Eitel an Feldspatvertretern feststellen konnte. In den, wie eingangs erwähnt, von Glas möglichst befreiten Krystallaggregaten bestimmte man zunächst wieder den Gehalt an Ti_2O_3 durch Titration des FeO-Gehaltes; eine Bestimmung des Sesquioxyds in den Melaniten selbst, war wegen der geringen Größe der Krystalle leider nicht möglich.

Bei Oxydation des Titansesquioxyds zu Titansäure erhält man an Stelle der Granate Titanit als rötlichbraune Kryställchen: leistenförmige Durchschnitte von hoher Licht- und Doppelbrechung mit den unbestimmten weißlichen, irisierenden Polarisationsfarben der höheren Ordnungen. Infolge des hohen Eisengehaltes des Minerals ist auch der Pleochroismus deutlich wahrnehmbar.

Verhindert man die Oxydation des Sesquioxyds, so erscheinen außer Granat, Spinell, ferner eisenreicher Melilith von der Lichtbrechung etwa n 1·67, wechselnd je nach dem Eisengehalte bis 1·73,

[1] L. Michel, loc. cit., p. 400.

Tabelle VIII.

Ti_2O_3 aus der Reduktion von Fe_2O_3 ermittelt:

	g FeO durch Titration mit $^1/_{100}$ *n* $KMnO_4$	Äquiv. *g* Ti_2O_3 . 100	Anmerkung
I	0·0550	9·44% statt 9·69%	Einwage 0·5 *g*, Aufschluß und Titration wie in der Pyroxenreihe, p. 394. In I das in der Analyse ausgewiesene FeO abgezogen.
II	0·0382	7·64% statt 7·95%	
III	0·0343	6·87% statt 7·09%	

sphärolithische Aggregate von niedriger Doppelbrechung bildend und dadurch den von A. F. Buddington[1] beschriebenen Melilithen ähnlich, außerdem ziemlich zahlreich, namentlich gegen die Hohlräume der Schmelze hin, teils rundliche, teils eckige Körner von unregelmäßigem Umriß, zuweilen aber auch ausgezeichnet begrenzt von (110), Krystalle, die sich als Melanit identifizieren ließen (Taf. III, Fig. 6); (211) fehlt, dagegen treten vereinzelte Flächen anderer Gestalten auf. Die synthetischen Titanmelanite sind von intensiv rotbrauner und nicht schwarzer Farbe, besitzen mitunter deutlichen zonaren Bau — die Zonen sind meist einfach entwickelt und messen bei einem Gesamtdurchmesser unseres Minerals von 0·08 bis 0·13 *mm* etwa 0·01 bis 0·02 *mm*. Außer Zonenbau ist Sektorenbildung und zuweilen schwache anomale Doppelbrechung zu beobachten.[2] Der Schalenbau erinnert an den der Melanite in Phonolithen. Die Sektorenbildung ist wie bei den Pyroxenen auf Anwachspyramiden, deren Basis eine Fläche (110) ist, zurückzuführen. Die kleineren Krystalle sind im allgemeinen isotrop, mit zunehmender Größe werden die Sektoren doppelbrechend, und zwar liegt die Auslöschung der Felder parallel und senkrecht zu der Basis der Dreiecke.

Vermutlich ist der hohe Calcium- und Titangehalt die Ursache der optischen Anomalien. Die Lichtbrechung der größeren Krystalle konnte nach der Einbettungsmethode noch größer als Bariumquecksilberjodid (n zirka 1·77, in dem von H. E. Merwin[3] angegebenen Schmelzgemisch: 20 Gewichtsteile (3 Gewichtsteile SbJ_3, 1 Gewichtsteil AsJ_3) + 80 Gewichtsteile Piperin zu $n = 2 \cdot 10$ im Na-Licht bestimmt werden. Die Krystalle heben sich daher mit starkem Relief aus dem Dünnschliffbilde heraus. Die schönst und best ausgebildeten Krystalle erhielt man aus Schmelze III.

Vermutlich enthalten die synthetischen Melanite außer den in der Tabelle angegebenen Molekeln auch das von J. Morozewicz[4]

1 A. F. Buddington, The Americ. Journ. of sci. Vol. III, 1922.

2 H. Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie II, 46, 1927.

3 E. S. Larsen, The microscopic determination of the nonopaque minerals, 17 1921.

4 J. Morozewicz, Tscherm. Min. petrogr. Mitt. XVIII, 149, 1899.

aufgestellte Lagoriolithmolekül $3\,Na_2O\,.\,Al_2O_3\,.\,3\,SiO_2$, das als Krystallisationskeim wirkte.

Trotz der verhältnismäßig kurzen Krystallisationsdauer gelang es demnach aus dem Schmelzflusse Melanit zur Auskrystallisation zu bringen, wenn es auch nicht immer möglich war, die Synthesen reproduzierbar zu gestalten. Die Melanitbildung erfolgt offenbar im künstlichen Schmelzfluß innerhalb eines sehr engen Temperaturintervalles und ist in hohem Maße von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig; sie bedarf noch eines weiteren eingehenden Studiums.

Von Interesse ist die alternierende Bildung von Titanit und Melanit im Zusammenhange mit der von P. Eskola[1] vertretenen Anschauung, daß aus Magmen mit hohem Titangehalt Melanit dann zur Ausscheidung kommt, wenn die Abkühlung schnell vor sich geht, während bei langsamer Abkühlung Titanit ausfällt. Unsere Synthesen zeigen ohne Rücksicht auf die Abkühlungsdauer beide Mineralien gleichzeitig auskrystallisiert, das Titan als Sesquioxyd der Schmelze zugesetzt, begünstigt die Melanitbildung.

III. Die Synthese der Titanolivine.

Im Handbuch von H. Rosenbusch-E. A. Wülfing[2] findet sich der Titanolivin unter den Mineralien des monoklinen Krystallsystems verzeichnet. Dieses Mineral besitzt im Gegensatz zu Olivin kirschrote Farbe, etwa almandin- oder pyropähnlich, hohe Licht- und Doppelbrechung (α für Titanolivin von Zermatt $= 1\cdot669$, $\gamma = 1\cdot702$), der optische Charakter ist positiv. Das Mineral zeigt ähnlich wie der Titanaugit starke Dispersion der Bisektricen und eine Achsendispersion $\rho > v$. In Schnitten senkrecht zur ersten Mittellinie, parallel (010), ist die Auslöschungsschiefe β gegen die Zwillingsgrenze nach Z (kol) für rot 25 bis 26°, für blau 14 bis 15°

Der Name Titanolivin knüpft sich an jene dem Olivin verwandte Mineralgruppe, die als Klinohumite (Chondrodit) bezeichnet werden,[3] und welche an Stelle eines Mg-Atoms im Mg_2SiO_4-Molekel eine MgF_2-, beziehungsweise $Mg(OH)_2$-Gruppe führen. Die sogenannten »Titanolivine« enthalten kein Fluor, dagegen bis 6% TiO_2 (Zermatt) und hie und da auch BeO. Der Wassergehalt kann mehrere Prozente betragen.

Berechnet man eine Anzahl guter Analysen dieses Minerales wasserfrei (Tabelle IX), so ergibt sich tatsächlich die Olivinformel, aber der verhältnismäßig hohe Wassergehalt (bis 2·23% im sogenannten Titanolivin vom Findelengletscher, Schweiz) und die abweichenden optischen Eigenschaften lassen das Mineral als wohl nicht zur Olivingruppe gehörig erscheinen. Nach F. Zambonini[4]

---

[1] P. Eskola, Översikt Finska Vet. Soc. Förh., *63*, 57, 1920/21.
[2] E. A. Wülfing-O. Mügge, Mikroskopische Physiographie, I, *2*, 448, 1927.
[3] P. Groth u. K. Mieleitner, Min. Tabellen, München, *85*, 1921.
[4] F. Zambonini, Bull. soc. Min. Fr., *42*, 250, 1919.

wäre daher der natürliche Titanolivin ein fluorfreier, titanführender, Humit, beziehungsweise Titanhydroklinohumit, aber kein Olivin.

Dies bestätigt auch die Synthese.

Das Titan könnte im Olivin als RO oder RO_2 einen Teil der Kieselsäure oder einen Teil der Basen vertreten. Es interessierte zunächst die Frage, ob und in welchem Betrage es möglich ist, in synthetisch hergestellten Olivinen die Kieselsäure durch Titansäure zu ersetzen und ob man hiebei Produkte erhält, welche mit dem natürlichen (monoklinen) »Titanolivin« identisch sind oder nicht.

Eine weitere Frage von Interesse war die nach der Oxydationsstufe des Titans in diesen Silikaten. Seitdem C. W. Carstens[1] das Titanmonoxyd als Schlackenmineral aufgefunden und isoliert hat, war die Wahrscheinlichkeit eines teilweisen Ersatzes der zweiwertigen Basen durch TiO nicht nur im Olivin, sondern auch in anderen Ti-führenden Silikaten (z. B. gewisse Glimmer) größer geworden.

J. H. L. Vogt[2] hat z. B. die kleinen, braungelben Krystallnadeln in der 8·55% Ti enthaltenden Schlacke von Lindefors, Schweden, als Titanolivin bestimmt; dieser Forscher vertrat schon damals die Auffassung, daß das Titan dieser Olivine nicht als TiO_2, sondern in einer niedrigeren Oxydationsstufe als TiO vorhanden sein müsse. Die idiomorph ausgebildeten Olivinkörner dieser Schlacke hatten eine Länge von 0·5 *mm* und eine Breite von etwa 0·02 bis 0·03 *mm*, der optische Achsenwinkel 2 V betrug 87°, der optische Charakter war positiv. Genauere Daten über die chemische Zusammensetzung dieser Olivine fehlen.

Die folgende Tabelle enthält eine kurze Zusammenstellung sogenannter titanhältiger Olivine nach C. Doelter:[3]

Tabelle IX.

	1. Findelengletscher	Val Malenco	Pfunders
	I	II	III
SiO_2..	36·87	36·86	36·30
TiO_2..	3·51	4·78	5·30
FeO	0·21	10·05	6·00
MnO	0·60	Spur	0·60
MgO	50·14	45·50	49·65
H_2O	1·71	1·57	1·75
	99·04	99·84[4]	99·60

Verfasser hat obige Analysen wasserfrei auf Molprozente berechnet, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

[1] C. W. Carstens, loc. cit., p. 371.

[2] J. H. L. Vogt, Studier von Slagger, I., Vet. Akad. Handl., *9, 1,* 1884.

[3] C. Doelter, Handbuch d. Mineralchemie II, *1*, 311, 1914.

[4] + 1·08 Fe_2O_3.

	I *a*		II *a*		III *a*	
	Gewichtsprozente	Molprozente	Gewichtsprozente	Molprozente	Gewichtsprozente	Molprozente
SiO_2	37·88	30·62	37·55	31·27	37·10	30·19
TiO_2	3·60	2·21	4·87	3·04	5·42	3·30
FeO	6·38	4·28	11·23	7·80	6·13	4·17
MnO	0·62	0·42	—	—	0·61	0·42
MgO	51·52	62·47	46·35	57·89	50·74	61·92
	100·00	100·00	100·00[1]	100·00	100·00	100·00

I *a* entspricht der Formel $(Mg, Fe, Mn)_2$ $(Si, Ti)O_4$; es verbleibt ein Manko von 0·76 Molprozent SiO_2.

II *a* entspricht der Formel $(Mg, Fe, Mn)_2$ $(Si, Ti)O_4$; Rest 1·45 Molprozent SiO_2.

III *a* entspricht der Formel $(Mg, Fe, Mn)_2$ $(Si, Ti)O_4$; Rest 0·23 Molprozent SiO_2.

Analyse II *a* läßt sich unter Substitution eines Teiles der Basen durch TiO sehr viel besser wie folgt berechnen:

	Gewichtsprozente	Molprozente
SiO_2	37·85	31·27
TiO_2	3·33	2·07
TiO	1·24	0·97
FeO	11·23	7·80
MgO	46·35	57·89
	100·00	100·00

Nun ist das Molekularverhältnis $(Mg, Fe, Ti)O : (Si, Ti)O_2$ in II*a* genau wie 66·66 : 33·34 oder $2\,RO : RO_2$.

Auf die einzelnen Molekel aufgeteilt, besteht die Mischung:

I *a*	93·71 $Mg_2(Si, Ti)O_4$
	7·05 $Fe_2(Si, Ti)O_4$
II *a*	86·84 $Mg_2(Si, Ti)O_4$
	11·70 $Fe_2(Si, Ti)O_4$
	1·46 $Ti_2(Si, Ti)O_4$
III *a*	92·90 $Mg_2(Si, Ti)O_4$
	6·89 $Fe_2(Si, Ti)O_4$.

Die Analysen I*a* bis III*a* dienten im folgenden als Grundlage für die Synthesen. In einem künstlichen Präparat IV*a* erhöhte man bei konstantem FeO-Gehalt die Ziffer für TiO_2 auf nahezu 10%.

	Gewichtsprozente	Molprozente
SiO_2	33·28	27·45
TiO_2 ..	9·89	6·10
FeO	6·06	4·15
MnO	0·60	0·42
MgO	50·17	61·88
	100·00	100·00

[1] 1·08 Fe_2O_3 als FeO berechnet.

Tabelle X.

TiO-Olivine nach I*a* bis III*a* der Tabelle IX berechnet.

I*b*	Gewichts-prozente	Mol-quotiente	Mol-prozente	RO RO_2	Zusammensetzung	
SiO_2	40·96	0·6827	33·33	33·33		
						7·50 Fe_2SiO_4
TiO	**1·96**	**0·0306**	**1·50**		9·75 $(Fe, Ti)_2SiO_4$	
						2·25 Ti_2SiO_4
FeO	7·37	0·1024	5·00	66·67	90·25 Mg_2SiO_4	
						90·25 Mg_2SiO_4
MgO	49·71	1·2427	60·17			
	100·00	2·0584	100·00	100·00		
II*b*						
SiO_2	40·82	0·6803	33·33	33·33		
						7·50 Fe_2SiO_4
TiO	**3·92**	**0·0612**	**3·00**		12·00 $(Fe, Ti)_2SiO_4$	
						4·50 Ti_2SiO_4
FeO	7·35	0·1021	5·00	66·67	88·00 Mg_2SiO_4	
						88·00 Mg_2SiO_4
MgO	47·91	1·1977	58·67			
	100·00	2·0413	100·00	100·00		
III*b*						
SiO_2	40·53	0·6765	33·33	33·33		
						7·50 Fe_2SiO_4
TiO	**5·84**	**0·0911**	**4·50**		14·25 $(Fe, Ti)_2SiO_4$	
						6·75 Ti_2SiO_4
FeO	7·29	0·1012	5·00	66·67	85·75 Mg_2SiO_4	
						85·75 Mg_2SiO_4
MgO	46·34	1·1585	57·17			
	100·00	2·0263	100·00	100·00		

Die molare Zusammensetzung des Präparates IV*a* war

92·82 $Mg_2(Si, Ti)O_4$
6·85 $Fe_2(Si, Ti)O_4$

mit einem Rest von 0·23 Molprozent SiO_2.

In einer zweiten Versuchsreihe versuchte man im indifferenten *N*-Strom TiO-Olivine zur Darstellung zu bringen, indem man in den Analysen der Tab. IX einen Teil des Eisenoxyduls, beziehungsweise der Magnesia durch die stöchiometrische Menge TiO derart ersetzte, daß die in Tab. X ausgewiesene chemische Zusammensetzung resultierte. Die Präparate I*a*, III*a* und IV*a* der ersten Versuchsreihe enthielten bei konstantem FeO-Gehalt

von zirka 6% einen TiO_2-Gehalt von ansteigend 3·60, 5·42 und 9·89%. Die Präparate I *b* bis III *b* bei konstantem FeO-Gehalt von zirka 7%, einen TiO-Gehalt von ansteigend 1·96, 3·92 und 5·84%.

In den durch langsame Auskrystallisation erhaltenen synthetischen Präparaten der Versuchsreihe I bestimmte man in den vom Glas befreiten Partien (siehe wie früher bei den Pyroxenen auf p. 394) in 0·5 *g* Einwage kolorimetrisch den Gehalt an TiO_2.

Es ergab sich:

	a	Gef. *g* $TiO_2 \times 10^4$	% TiO_2
I*a*	18·09	178 } in 500 *cm*³	3·56
II*a*	10·41	245 } in 500 *cm*³	4·90
III*a*	8·52	270 } in 500 *cm*³	5·40
IV*a*	10·11	490 in 1000 *cm*³	9·80

Was die Titanbestimmung in den Präparaten der Versuchsreihe II betrifft, so ließe sich theoretisch TiO wie FeO zwar direkt mittels $KMnO_4$ titrieren, vorausgesetzt, daß TiO in Schwefelflußsäure unzersetzt löslich ist. Vorversuche hatten jedoch gezeigt, daß es nicht gelingt, eine wässerige Titanoverbindung auf diesem Wege zu erhalten. Das TiO oxydiert sich auch ohne Zusatz reduzierbarer Agentien im CO_2-Strom nach der Gleichung $TiO + CO_2 = TiO_2 + CO$ oder in Wasserdampf nach dem Schema $TiO + H_2O = TiO_2 + H_2$, so daß man praktisch bei der Titration nur die Zahlen für FeO erhält. Auch die von K. Someya[1] neuerdings angegebene Titration des Titans mittels Kaliumbichromat und Diphenylamin als Indikator führt bei dem zweiwertigen Titan zu keinem Ergebnis. So blieb nichts übrig, als in Versuchsreihe II das TiO als durch die Synthese gegeben anzunehmen.

Für die TiO-Olivine der Versuchsreihe II erhielt man folgende Zahlen für TiO als TiO_2 ermittelt: Einwage 0·2 *g*.

	a	gef. *g* $TiO_2 \times 10^4$	Prozent TiO_2	äquiv. Prozent TiO
I*b*	32·37	59 } in 250 *cm*³	2·47	1·98
II*b*	15·77	97 } in 250 *cm*³	4·84	3·87
III*b*	7·73	141 } in 250 *cm*³	7·07	5·65

Die analytischen Bestimmungen bezogen sich auf die homogenen krystallisierten Kernpartien des Tigelinneren und zeigten genügende Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten der Rohmischungen.

Die optische Untersuchung der Dünnschliffpräparate der beiden Versuchsreihen ergab folgendes: In beiden Serien findet man die bekannten, kurzprismatischen, bisweilen sechseckigen Durchschnitte des Olivins, nach den Endflächen entwickelt, zum Teil auch kör-

---

[1] K. Someya, Zeitschr. f. anorg. Chemie, *152*, 368, 1926.

nige Aggregate, die einzelnen Körner magmatisch korrodiert und wie die Olivine der Basalte Glaseinschlüsse enthaltend (Fig. 5, Taf. III). Die größten Krystalle besitzen einen Durchmesser von 0·04 bis 0·06 *mm*. Die Krystalle aller Präparate sind auch bei hohem Titangehalt vollkommen farblos, nicht pleochroitisch und gerade auslöschend. Die optische Orientierung ist die der Olivine: $a = \gamma$, $b = \alpha$, $c = \beta$. Dadurch ist bereits der Unterschied gegenüber dem natürlichen monoklinen Titanolivin gegeben, der, meist stark pleochroitisch, im Dünnschliff gelb erscheint, die Orientierung $b = \gamma$ und die Auslöschung nach β zirka 30° besitzt. Die in Pulverpräparaten nach der Einbettungsmethode in Gemischen von Jodmethylen-α-Monobromnaphtalin gefundenen mittleren Brechungsquotienten folgen nicht der von H. Baklund[1] aufgestellten Reihe, sondern weichen wegen ihres Titangehaltes nach oben hin ab. Auch hier steigt also die Lichtbrechung mit dem Titangehalt. Die künstlichen Krystalle der Synthesen III*a* und III*b* mit ungefähr dem gleichen FeO- und TiO-, beziehungsweise TiO_2-Gehalt zeigen für n (mittlere Lichtbrechung) zirka 1·69 bis 1·70. Die Lichtbrechung ist demnach ungefähr die des von A. Lacroix beschriebenen Titanolivin von Zermatt, aber im übrigen verhalten sich unsere Krystalle durchaus wie rhombischer Olivin ohne Rücksicht darauf, in welcher Oxydationsstufe sich das Titan befindet. TiO ändert, wie es scheint, die Optik des Olivins im Sinne von FeO. Während nämlich der optische Charakter unserer Krystalle in Schnitten $\perp a$ stets optisch positiv ist, zeigt das Präparat III*b* offenbar infolge des hohen Gehaltes an TiO (FeO + TiO = 13%) bereits negativen Charakter der Doppelbrechung. Auch ist die Achsendispersion hier schwach $\rho > v$ wie bei Fayalit, gegenüber $\rho < v$ bei den übrigen Präparaten.

Die Doppelbrechung ist mit dem Titangehalt stark steigend, die titanreichsten Präparate besitzen bei annähernd gleicher Schliffdicke bereits die weißen Farben der höheren Ordnungen. Achsenwinkelmessungen ließen sich wegen der Kleinheit der Kryställchen auch hier nicht durchführen.

Das Präparat IV*a* mit fast 10% Titansäure ist bereits inhomogen und in ein körniges Aggregat von Forsterit und Ilmenit zerfallen. Der Olivin, meist körnig entwickelt, ist zonar struiert und besitzt im Kern gerade Auslöschung und den optischen Charakter des Forsterit, die Hüllen der Krystalle sind stärker lichtbrechend als der Kern, n etwa 1·70 und besitzen schiefe Auslöschung und starke Dispersion der Mittellinien. Die Hüllsubstanz dieser Olivine hat also hier monoklinen Charakter angenommen; ihr Titangehalt ist vermutlich wesentlich höher als 6%. Bis zu diesem Gehalte kann der Olivin sowohl TiO_2 als auch TiO aufnehmen, ohne daß sich der mineralogische Charakter des Silikates wesentlich ändert.

---

[1] H. Baklund, Travaux du Musée geolog. Pierre le Grand Acad. Imp. St. Petersburg, *3*, 77, 1909; siehe auch F. Becke, Optische Eigenschaften der Silikate in C. Doelter, Handb. d. Mineralchemie II, *1*, 16, 1914.

Schluß.

Durch eine Reihe von synthetischen Versuchen konnte nachgewiesen werden, daß in Silikaten nicht nur die Kieselsäure, sondern auch die Sesquioxyde bis zu einem beträchtlichen Maße durch TiO_2, beziehungsweise Ti_2O_3 vertreten werden können. In Titanaugiten kann dieser Gehalt bis zu zirka 10%, in Titangranaten bis zu zirka 20% und in Titanolivinen bis zu 6 bis 7% TiO_2, beziehungsweise Ti_2O_3 ansteigen, ohne daß der mineralogische Charakter der betreffenden Silikate eine wesentliche Veränderung erfährt. In Titanolivinen kann überdies ein Teil der zweiwertigen Basen durch das Molekel TiO ersetzt werden. Über die angegebenen Zahlen hinaus findet Zerfall in einfachere Titansilikate statt. (Spinell, Titanit, Ilmenit usw.)

Auch in den synthetischen Silikaten ist, wie dies schon W. Kunitz für eine Reihe natürlicher, titanführender Minerale nachgewiesen hat, eine mit der Zunahme an Titanoxyd (TiO, Ti_2O_3, TiO_2) steigende Lichtbrechung wahrzunehmen.

Von besonderem Interesse sind hiebei die Titanpyroxene, welche aus künstlichen Schmelzen auch bei hohem Titangehalt stets als farblose und nicht pleochroitische Krystalle zur Auskrystallisation kommen, während die übrigen optischen Eigenschaften (Zonenstruktur, Dispersion der Mittellinien und optischen Achsen usw.) mit denen natürlicher Titanaugite übereinstimmen, gleichgültig, ob sie das Titan in drei- oder vierwertiger Form enthalten. Die für Titanaugite so charakteristische Sanduhrstruktur fehlt hingegen den künstlichen Präparaten.

Aus der Reihe der Granaten konnte unter Zuhilfenahme von Natriumchlorid als Mineralisator nur Melanit in etwa 0·08 bis 0·13 *mm* großen Kryställchen zur Ausfällung gebracht werden. Es resultieren nach (110) ausgebildete, durch Titan rotbraun gefärbte Kryställchen mit deutlicher Zonarstruktur und Spannungsdoppelbrechung und einer Lichtbrechung n bis 2·10. Neben Granat bildet sich im inkongruenten Zerfall häufig Titanit und Melilith sowie ein Eisentitanspinell. Der Melanit ist vermutlich neben Spessartin der einzige Granat, der ohne Anwendung von Druck auch aus dem trockenen Schmelzfluß auskrystallisiert.

Die künstlichen Titanolivine sind nicht monoklin wie das natürliche Mineral gleichen Namens, sondern rhombisch krystallisiert und daher keineswegs identisch mit dem in der Literatur als Titanolivin bezeichneten Minerale. Die synthetischen Ti-Olivine verhalten sich vielmehr wie richtige Olivine, charakterisiert durch die optische Orientierung dieses Minerals, optisch positiven Charakter der Doppelbrechung, Achsendispersion $\rho < v$ und gerader Auslöschung. Der Name Titanolivin sollte demnach ausschließlich für die rhombischen Glieder dieser Silikate reserviert bleiben, auch wenn diese bisher nur künstlich bekannt sind, und die monoklinen

Glieder etwa unter der Bezeichnung »Klinoolivin« zu den Klinohumiten gestellt werden.

Der Verfasser dankt bestens Herrn Dozenten Dr. F. Halla für seine Mithilfe bei der röntgenographischen Untersuchung und Herrn cand. phil. H. Hueber für experimentelle Mitarbeit. Auch Herrn Direktor Dr. H. Michel der mineralogisch-petrographischen Abteilung des österreichischen Staatsmuseums sei für Überlassung von Stufen und Dünnschliffpräparaten herzlichst gedankt. Fr. J. Schödl hat mit vieler Mühe die mikrophotographischen Aufnahmen hergestellt.

Tafelerklärung.

Fig. 1. Titanaugit (3·18% TiO_2), künstlich (zu p. 395). Vergr. 130fach × Nicol.
Fig. 2. Titanaugit (3·01% Ti_2O_3), künstlich (zu p. 395). Vergr. 130fach × Nicol.
Fig. 3. Titanaugit (3·98% Ti_2O_3), künstlich (zu p. 395). Vergr. 130fach × Nicol.
Fig. 4. Titanaugit (10% Ti_2O_3), künstlich (zu p. 387). Vergr. 130fach × Nicol.
Fig. 5. Titanolivin (6% TiO_2), künstlich (zu p. 405). Vergr. 130fach // Nicol.
Fig. 6. Titanmelanit, künstlich (zu p. 403). Vergr. 400fach // Nicol.

Fig. 1 bis 3 zeigen Zonarstruktur, die titanreicheren Hüllen sind hell gefärbt. Fig. 1 läßt auch Sanduhrstruktur erkennen.

Der Titanolivin in Fig. 6 ist magmatisch stark korrodiert und zum Teil wieder aufgelöst.

Schluß.

Durch eine Reihe von synthetischen Versuchen konnte nachgewiesen werden, daß in Silikaten nicht nur die Kieselsäure, sondern auch die Sesquioxyde bis zu einem beträchtlichen Maße durch TiO_2, beziehungsweise Ti_2O_3 vertreten werden können. In Titanaugiten kann dieser Gehalt bis zu zirka 10%, in Titangranaten bis zu zirka 20% und in Titanolivinen bis zu 6 bis 7% TiO_2, beziehungsweise Ti_2O_3 ansteigen, ohne daß der mineralogische Charakter der betreffenden Silikate eine wesentliche Veränderung erfährt. In Titanolivinen kann überdies ein Teil der zweiwertigen Basen durch das Molekel TiO ersetzt werden. Über die angegebenen Zahlen hinaus findet Zerfall in einfachere Titansilikate statt. (Spinell, Titanit, Ilmenit usw.)

Auch in den synthetischen Silikaten ist, wie dies schon W. Kunitz für eine Reihe natürlicher, titanführender Minerale nachgewiesen hat, eine mit der Zunahme an Titanoxyd (TiO, Ti_2O_3, TiO_2) steigende Lichtbrechung wahrzunehmen.

Von besonderem Interesse sind hiebei die Titanpyroxene, welche aus künstlichen Schmelzen auch bei hohem Titangehalt stets als farblose und nicht pleochroitische Krystalle zur Auskrystallisation kommen, während die übrigen optischen Eigenschaften (Zonenstruktur, Dispersion der Mittellinien und optischen Achsen usw.) mit denen natürlicher Titanaugite übereinstimmen, gleichgültig, ob sie das Titan in drei- oder vierwertiger Form enthalten. Die für Titanaugite so charakteristische Sanduhrstruktur fehlt hingegen den künstlichen Präparaten.

Aus der Reihe der Granaten konnte unter Zuhilfenahme von Natriumchlorid als Mineralisator nur Melanit in etwa 0·08 bis 0·13 *mm* großen Kryställchen zur Ausfällung gebracht werden. Es resultieren nach (110) ausgebildete, durch Titan rotbraun gefärbte Kryställchen mit deutlicher Zonarstruktur und Spannungsdoppelbrechung und einer Lichtbrechung n bis 2·10. Neben Granat bildet sich im inkongruenten Zerfall häufig Titanit und Melilith sowie ein Eisentitanspinell. Der Melanit ist vermutlich neben Spessartin der einzige Granat, der ohne Anwendung von Druck auch aus dem trockenen Schmelzfluß auskrystallisiert.

Die künstlichen Titanolivine sind nicht monoklin wie das natürliche Mineral gleichen Namens, sondern rhombisch krystallisiert und daher keineswegs identisch mit dem in der Literatur als Titanolivin bezeichneten Minerale. Die synthetischen Ti-Olivine verhalten sich vielmehr wie richtige Olivine, charakterisiert durch die optische Orientierung dieses Minerals, optisch positiven Charakter der Doppelbrechung, Achsendispersion $\rho < v$ und gerader Auslöschung. Der Name Titanolivin sollte demnach ausschließlich für die rhombischen Glieder dieser Silikate reserviert bleiben, auch wenn diese bisher nur künstlich bekannt sind, und die monoklinen

Glieder etwa unter der Bezeichnung »Klinoolivin« zu den Klinohumiten gestellt werden.

Der Verfasser dankt bestens Herrn Dozenten Dr. F. Halla für seine Mithilfe bei der röntgenographischen Untersuchung und Herrn cand. phil. H. Hueber für experimentelle Mitarbeit. Auch Herrn Direktor Dr. H. Michel der mineralogisch-petrographischen Abteilung des österreichischen Staatsmuseums sei für Überlassung von Stufen und Dünnschliffpräparaten herzlichst gedankt. Fr. J. Schödl hat mit vieler Mühe die mikrophotographischen Aufnahmen hergestellt.

Tafelerklärung.

Fig. 1. Titanaugit (3·18% TiO_2), künstlich (zu p. 395). Vergr. 130fach × Nicol.
Fig. 2. Titanaugit (3·01% Ti_2O_3), künstlich (zu p. 395). Vergr. 130fach × Nicol.
Fig. 3. Titanaugit (3·98% Ti_2O_3), künstlich (zu p. 395). Vergr. 130fach × Nicol.
Fig. 4. Titanaugit (10% Ti_2O_3), künstlich (zu p. 387). Vergr. 130fach × Nicol.
Fig. 5. Titanolivin (6% TiO_2), künstlich (zu p. 405). Vergr. 130fach // Nicol.
Fig. 6. Titanmelanit, künstlich (zu p. 403). Vergr. 400fach // Nicol.

Fig. 1 bis 3 zeigen Zonarstruktur, die titanreicheren Hüllen sind hell gefärbt. Fig. 1 läßt auch Sanduhrstruktur erkennen.

Der Titanolivin in Fig. 6 ist magmatisch stark korrodiert und zum Teil wieder aufgelöst.

Dittler, E.: Zur Frage der Oxydationsstufe des Titans in den Silikaten. Tafel I.

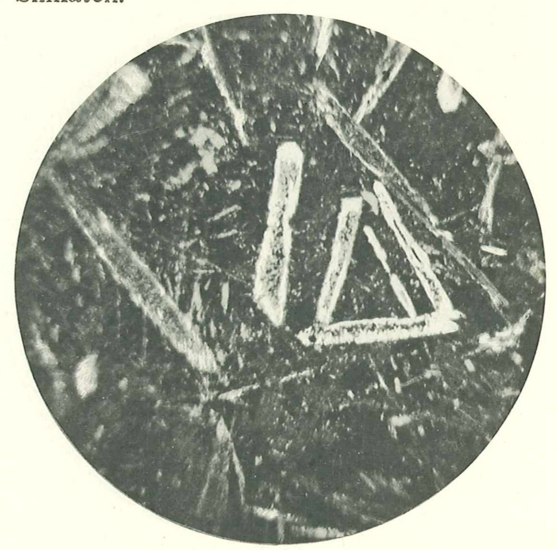


Fig. 1. Titanaugit ($3 \cdot 18\%$ TiO_2), künstlich.
Vergr. 130f., × N.

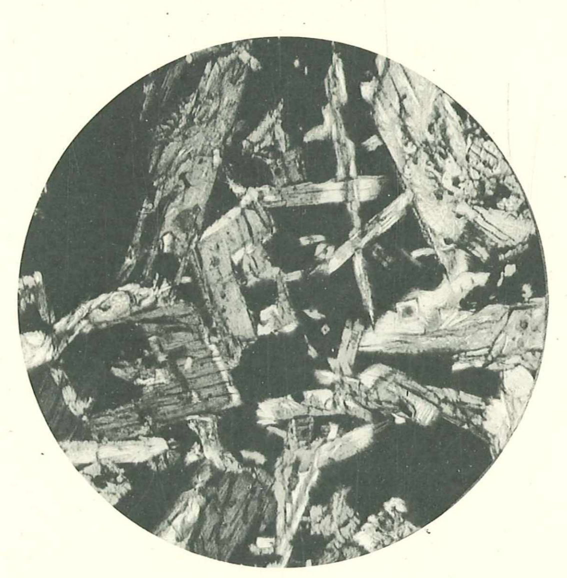


Fig. 2. Titanaugit ($3 \cdot 01\%$ Ti_2O_3), künstlich.
Vergr. 130f., × N.

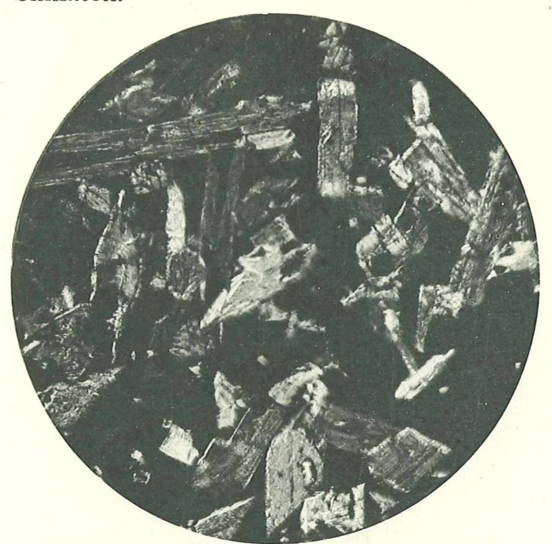


Fig. 3. Titanaugit (3·98% Ti_2O_3), künstlich.
Vergr. 130 f., × N.

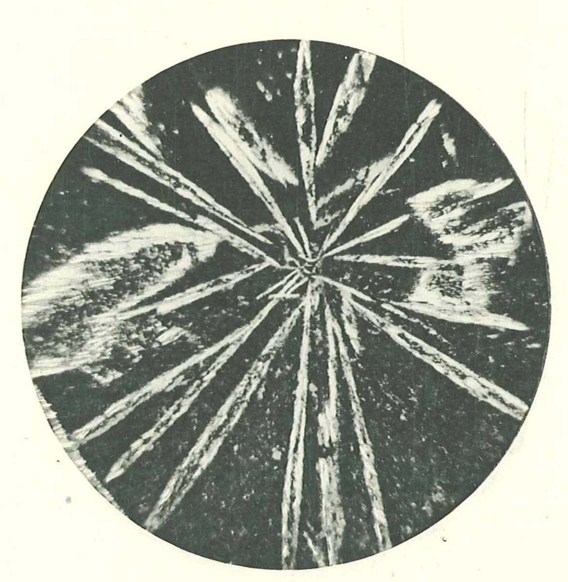


Fig. 4. Titanaugit (10% Ti_2O_3), künstlich.
Vergr. 130 f., × N.

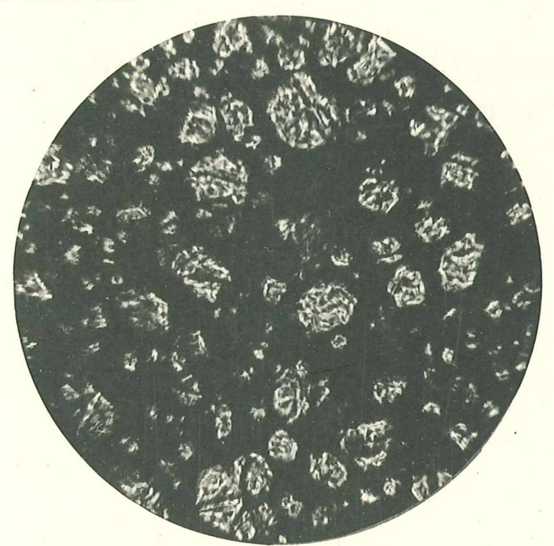


Fig. 5. Titanolivin (6 $^0/_0$ TiO_2), künstlich.
Vergr. 130 f., ‖ N.



Fig. 6. Titanmelanit. künstlich.
Vergr. 400 f., ‖ N.